

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY

POUR OBTENIR

le grade de Docteur ès sciences physiques

PAR

M. MAURICE CHAIX

Ingénieur Chimiste I. C. N., Licencié ès sciences physiques.
Ingénieur aux Établissements Kuhlmann.

1^{re} THÈSE : Étude chimique et physico-chimique de quelques
sulfures, sulfinones et sulfones.

2^e THÈSE : Pouvoir rotatoire magnétique.

Soutenues le 27 OCT 1936 devant la Commission d'examen.

Président M. BOURION

Examineurs { M. COURTOT
 { M. DE MALLEMANN

IMPRIMERIE BERGER-LEVRAULT

NANCY-PARIS-STRASBOURG

1936

Université de Nancy — Faculté des Sciences

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY

POUR OBTENIR

le grade de Docteur ès sciences physiques

PAR

M. MAURICE CHAIX

Ingénieur Chimiste I. C. N., Licencié ès sciences physiques,
Ingénieur aux Établissements Kuhlmann.

1^{re} THÈSE : Étude chimique et physico-chimique de quelques
sulfures, sulfinones et sulfones.

2^e THÈSE : Pouvoir rotatoire magnétique.

Soutenues le

1936 devant la Commission d'examen.

Président M. BOURION

Examineurs . . . { M. COURTOT
 M. DE MALLEMANN

IMPRIMERIE BERGER-LEVRAULT

NANCY-PARIS-STRASBOURG

1936

UNIVERSITÉ DE NANCY — FACULTÉ DES SCIENCES

DOYEN : M. CORNUBERT.

ASSESEUR : M. GAIN.

DOYEN HONORAIRE : M. LEAU.

PROFESSEURS HONORAIRES : MM. CARTAN, BLAISE, GUYOT,
DARMOIS E., GUTTON, CROZE, VAVON, DARMOIS G.

MAÎTRES DE CONFÉRENCES HONORAIRES : MM. FERÉE,
DELATOUR, RICHARD, FRIEDEL.

PROFESSEURS :

MM.	
CUÉNOT	Zoologie.
MAUDUIT	Électrotechnique.
GAIN.	Botanique.
HUSSON	Mécanique rationnelle.
TRAVERS	Chimie industrielle.
N.	Chimie.
BOURION	Chimie physique et Électrochimie.
LEAU	Calcul différentiel et intégral.
FALLOT	Géologie.
CORNUBERT.	Chimie organique.
LONGCHAMBON	Minéralogie.
COURTOT	Chimie appliquée à la teinture.
MENTRÉ.	Mécanique appliquée.
BOUIN	Zoologie appliquée.
DE MALLEMANN.	Physique.
LAFFITTE	Chimie minérale.
CHEVALIER	Physique.
JOLY.	Géologie de Lorraine.

MAÎTRES DE CONFÉRENCES :

MM. RAYBAUD.	Botanique.
DELSARTE	Mathématiques appliquées.
POIROT.	Physique.
LAPORTE.	Physique.

CHARGÉ DE COURS :

M. DUBREUIL Analyse supérieure.

SECRÉTAIRE : M. BERTRAND.



A MES PARENTS

Témoignage de ma profonde affection.

A mon Maître,

M. CH. COURTOT,

Professeur à la Faculté des Sciences de l'Université de Nancy,

Hommage respectueux.

INTRODUCTION

Le rapide développement de la chimie organique, les possibilités d'isomérisie ont conduit les expérimentateurs à rechercher dans la molécule la nature des liaisons entre atomes, la disposition des atomes.

Ces problèmes peuvent être abordés par plusieurs voies. Pour le chimiste, les arguments d'ordre chimique sont souvent les plus convaincants. Mais il ne faut pas négliger les renseignements, extrêmement précieux, que nous pouvons tirer de l'étude des propriétés physiques.

L'établissement de nos formules développées ne peut résulter que de l'étude d'un ensemble de propriétés chimiques et physiques, car les corps considérés comme les plus simples sont déjà des édifices moléculaires complexes. Les méthodes physiques sont soumises à des causes d'erreurs dont il est parfois difficile d'avoir l'ordre de grandeur (purification des corps, précision et difficulté des mesures) et la partie délicate réside dans l'interprétation des résultats. C'est en partant de ces principes que nous avons essayé de combiner les données chimiques et physiques. Précisons que par constitution chimique, il faut entendre la formule développée utilisée par les chimistes organiciens.

L'étude des dérivés organiques du soufre constitue un chapitre relativement peu développé de la chimie organique. Si l'on consulte la littérature chimique, on doit

reconnaître la grande variété des fonctions renfermant du soufre. Mais les propriétés dans chacune des séries ont été, en général, peu étudiées, les expériences manquent de généralisation, les corps sont souvent difficiles à préparer et à manipuler, de plus, d'après les conceptions classiques de la valence, le soufre peut être di, tétra ou hexavalent. D'autre part signalons que nous avons souvent étudié des corps difficiles à purifier, peu solubles et de point de fusion élevé. Il nous a donc paru nécessaire d'aborder ces problèmes de constitution par plusieurs méthodes.

Comme propriétés physiques nous étudierons, la réfraction moléculaire, les spectres d'absorption dans l'ultra-violet de corps en solution, le spectre Raman et le parachor.

Dans cette introduction, nous n'avons pas la prétention de résumer les théories actuellement admises pour la réfraction moléculaire, l'absorption de la lumière, et l'effet Raman, nous nous bornerons à un rappel succinct.

Tous les éléments constitutifs de la matière sont en mouvement. Les molécules se déplacent par translation d'une façon désordonnée dans les fluides. Les molécules ont des mouvements de rotation, les atomes des mouvements de vibration, les électrons sont eux aussi en mouvement.

D'après la théorie des quanta, on admet que les énergies de ces mouvements ne sont pas susceptibles de variations continues, mais présentent une suite de niveaux énergétiques E_0 , E_1 , E_2 . Quand il y a passage d'un niveau d'énergie à un autre, il y a absorption ou émission d'une onde électromagnétique de fréquence ν

$$E_0 - E_1 = h \nu,$$

h étant une constante universelle.

Désignons par ν_m , ν_o , ν_e les fréquences correspondant aux mouvements des molécules, des atomes, des électrons dans un gaz ou dans une vapeur à l'état dilué. Les fréquences ν_m déterminent le spectre d'absorption dans l'infra-rouge situé entre 500 et 75 μ . environ. Les fréquences de vibration se manifestent surtout dans l'infra-rouge et elles jouent le rôle principal dans l'effet Raman, mais certaines sont inactives dans l'absorption et d'autres inactives dans l'effet Raman.

Le spectre émis ou absorbé par les vibrations électroniques correspond au visible et à l'ultra-violet.

Signalons que la lumière réémise par diffusion moléculaire et par effet Raman, est plus ou moins polarisée, on en conclut que les molécules sont optiquement anisotropes et la connaissance du facteur de dépolarisation φ a un intérêt considérable dans l'étude de la constitution moléculaire (la lumière diffusée a une composante horizontale i et une composante verticale I ; $\varphi = \frac{i}{I}$; $0 < \varphi < \frac{6}{7}$).

D'autre part, le champ électrique produit par l'onde électromagnétique incidente déplace les charges électriques à l'intérieur des molécules, les charges positives et négatives ne coïncident plus, le milieu devient polarisé. Par le calcul, on arrive à la formule de Lorentz, pour la réfraction moléculaire $\frac{M}{d} \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}$. Cette expression n'est que la somme de termes de grandeurs différentes, les plus importants sont ceux qui représentent les polarisations de chacun des atomes pris isolément et sont indépendants des distances entre atomes, les autres termes plus petits correspondent aux actions mutuelles des différents atomes. La réfractivité ne peut pas être calculée rigoureusement par la seule connaissance des réfractions atomiques (1).

(1) Voir la note (1) à la page suivante.

Le parachor est d'une nature essentiellement différente. Si nous désignons par γ la tension superficielle, D et d les densités respectives du à la température T . liquide et de la vapeur, M la masse moléculaire nous avons :

$$P = \frac{M}{D-d} \gamma^{\frac{1}{2}}$$

Cette fonction P ou parachor est sensiblement indépendante de la température, c'est une somme d'incrémentes (incrémentes atomiques, incrémentes relatifs à la nature des liaisons chimiques entre atomes, incrémentes relatifs à la présence de cycles dans la molécule) (2).

Le rapport $\frac{M}{D-d}$ n'est autre que le volume moléculaire. Mais l'équation de dimension du parachor est complexe :

$$[P] = \frac{[M]}{[M L^{-3}]} \times (M T^{-2})^{\frac{1}{4}} = L^3 \times (M T^{-2})^{\frac{1}{4}}$$

Si V_c est le volume moléculaire critique, SUGDEN (3) indique la relation : $\frac{P}{V_c} = k$, k étant voisin de 0,77.

Pour FERGUSON (4), on a : $\frac{P}{V_c} = k' \times V_c^{\frac{1}{6}} \times \theta_c^{\frac{1}{4}}$

(θ_c : température critique).

(1) Pour plus de détails sur la réfraction moléculaire, la diffusion, l'effet Raman, se reporter à :

DE MALLEMANN, *Revue générale des Sciences*. 1927, t. 38, p. 453.

CABANNES, *Anisotropie des molécules. Effet Raman*. Librairie Hermann, 1930.

ERRERA, *La polarisation diélectrique*. (Les Presses universitaires de France, 1928.)

KOHLRAUSCH, *Der Smekal Raman Effekt*. (Julius Springer, Berlin, 1931.) — *Effet Raman et structure moléculaire*, 1935.

DAURE, *Introduction à l'étude de l'Effet Raman* (*Revue d'Optique*, 1933).

(2) Voir une étude plus détaillée, p. 147.

(3) SUGDEN, *Nature*, 1930, t. 125, p. 597.

(4) FERGUSON, *Nature*, 1930, t. 125, p. 778.

D. EUCKEN compare le parachor au volume moléculaire au zéro absolu, le rapport de ces deux quantités serait de l'ordre de 2,9.

Mais PEARSON et ROBINSON ne confirment pas le travail précédent.

Nous devons faire remarquer que ces déterminations sont trop peu nombreuses pour permettre d'en tirer des conclusions.

DESREUX (1) a comparé le parachor au volume moléculaire M_v de BATSCHINSKI. Si le rapport $\frac{P}{M_v}$ est voisin de 2,50 pour les dérivés fluorés aromatiques, l'accord est moins bon pour d'autres dérivés.

HERZ (2) a comparé le parachor à la réfraction moléculaire R_m mais le rapport $\frac{P}{R_m}$ ne peut pas être *a priori* constant, car les facteurs de variation du parachor et de la réfraction moléculaire ne sont pas les mêmes dans les deux cas.

Récemment ATEN (3) a relié le parachor à l'équation de VAN DER WAALS.

Suivant la théorie classique de la valence, le soufre est un élément à valence variable. Depuis quelques années les théories électroniques de la valence se sont développées et nous allons en donner un aperçu. A la base de ces théories, nous devons citer la règle de LEWIS-LANGMUIR :

L'affinité chimique est la tendance que présentent les atomes à saturer, par échanges d'électrons, leurs couches superficielles de façon à les identifier à celles des gaz rares les plus voisins (4).

(1) DESREUX, *Bull. Soc. Chim. Belgique*, 1935, p. 249.

(2) HERZ, *Z. anorg. Chem.*, 1927, p. 316, t. 159 B.

(3) ATEN, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1935, t. 54, p. 666.

(4) LEWIS, *J. Am. Chem. Soc.*, 1913, t. 35, p. 1448. 1916, t. 38, p. 762.

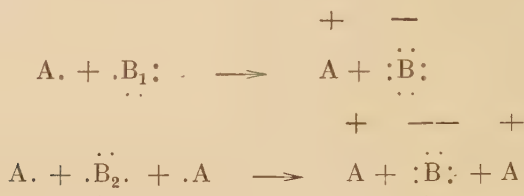
LANGMUIR, *J. Am. Chem. Soc.*, 1919, t. 41, p. 868, p. 1543; t. 42, p. 274.

Les électrons de la couche externe se groupent par deux.

On peut distinguer (1).

1^o Les liaisons par électro-valence.

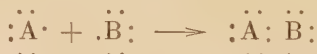
L'atome A abandonnera son ou ses électrons périphériques à un ou plusieurs atomes B₁, B₂ pour permettre à ceux-ci de compléter à huit leur couche périphérique. Nous aurons par exemple les types suivants :



On obtient ainsi des ions A positifs, et B négatifs.

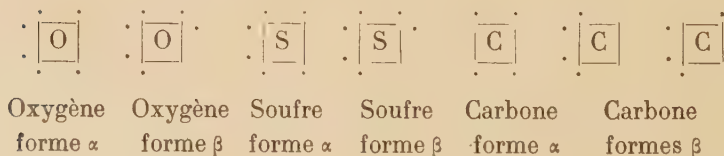
2^o Liaisons par covalence.

La liaison par covalence est représentée par une paire d'électrons mis en commun entre deux atomes :



3^o Liaisons par valence d'activation.

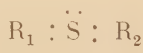
Les électrons sont disposés au sommet d'un tétraèdre régulier (forme α). Les éléments peuvent présenter d'autres dispositions dans leurs couches électroniques externes, les simplets se rassemblent en doublets et on obtient les formes β ou formes actives.



(1) DUPONT, *Bull. Soc. Chim. France*, 1931, t. 49, p. 8.

Ces valences d'activation, nous pourrions les rencontrer dans les sulfinones $R - SO - R$, dans les sulfones $R - SO^2 - R$.

Considérons un sulfure $R_1 - S - R_2$, la couche électronique de l'atome de S va se trouver saturée par ses liaisons de covalence avec les carbones des radicaux R_1 et R_2 .



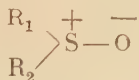
Si nous voulons fixer un oxygène sur le soufre, nous devons considérer l'oxygène sous sa forme β et nous aurons :



La liaison entre le soufre et l'oxygène ne se fait que par deux électrons alors qu'elle devrait se faire par quatre, si nous adoptons la formule :



LOWRY admet un autre mécanisme de fixation et lui donne le nom de liaison semi-polaire (1); la formule des sulfinones sera représentée par la notation :



(1) LOWRY, *Bull. Soc. Chim. France*, 1924, t. 35, p. 815 et 906.

Pour plus de détails, lire :

LOWRY, *Bull. Soc. Chim. France*, 1924, t. 35, p. 815.

DUPONT, *Bull. Soc. Chim. France*, 1931, t. 49, p. 8.

PRÉVOST et KIRRMANN, *Bull. Soc. Chim. France*, 1931, t. 49, p. 194.

DUPONT, *La valence chimique*. Librairie Delmas, Bordeaux, 1933.

PRÉVOST, *Bull. Soc. Chim. France*, 1935, t. 2, p. 1119.

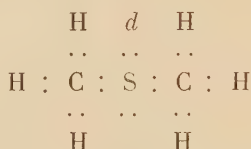
AALAM, MARTINET, *Bull. Soc. Chim. France*, 1935, t. 2, p. 142.

Pour éviter toute confusion, nous adopterons pour indiquer une liaison par valence d'activation, la représentation de Dupont. La barre verticale du signe $\mid$ est tournée vers l'atome qui fournit le doublet de liaison, de plus l'atome β est souligné. Nous aurons donc pour les sulfinones, la représentation :

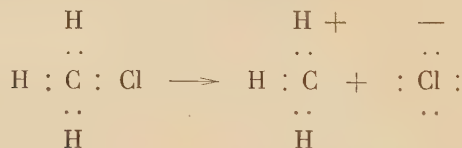


4° Liaisons par valence complémentaire.

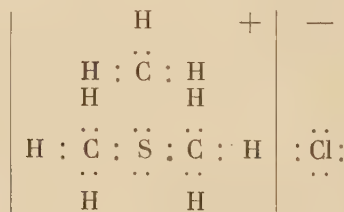
Considérons la formule électronique d'un sulfure organique et pour simplifier la formule prenons le sulfure de méthyle : $CH^3 - S - CH^3$.



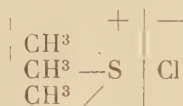
Le chlorométhane a la formule suivante :



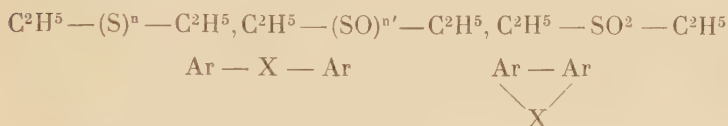
Le doublet d peut attirer par attraction électrostatique le radical positif CH^3 et nous aurons la formule suivante pour le chlorure de triméthylthionium :



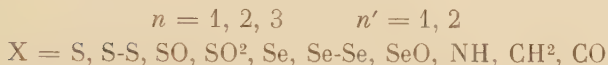
Pour simplifier la représentation nous écrirons :



Au cours de ce travail, nous étudierons des corps répondant aux formules générales suivantes :



avec



et



Ar étant un radical aromatique substitué ou non.

Notre exposé sera divisé en deux parties principales.

Première partie. — Préparation des corps.

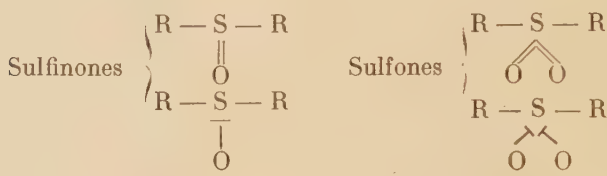
Au début de chaque chapitre, nous donnerons un résumé des modes de préparation des corps étudiés et nous ferons un examen sommaire des différentes formules de constitution proposées. Les réactions de la chimie organique sont souvent complexes, il y a parfois formation de produits secondaires difficiles à éliminer, qui peuvent être des causes d'erreurs dans les déterminations physiques, aussi avons-nous tenu à préciser les modes opératoires utilisés, et les procédés de purification, même dans le cas de corps bien connus.

D'autre part, nous étudierons également l'action de l'amidure de sodium sur la diphénylsulfinone et nous éta-

blirons la constitution des dérivés mono et bisubstitués du sulfure de diphénylène et de ses produits d'oxydation : diphénylènesulfonone, diphénylènesulfone.

Deuxième partie. — Étude des propriétés physiques.

Confrontons les formules admises pour les sulfinones, et les sulfones d'après les théories classiques de la valence et suivant les conceptions électroniques. Nous aurons les schémas suivants :



Quel type de formules serait susceptible de mieux représenter les propriétés? Pour répondre à cette question, nous avons étudié la réfraction moléculaire, les spectres d'absorption dans l'ultra-violet, les spectres Raman, le parachor.

D'autre part, nous avons cherché l'influence de la formation d'un troisième cycle en passant de corps du type $\text{Ar} - \text{X} - \text{Ar}$ aux composés $\text{Ar} - \text{Ar}$.



Ce travail a été exécuté (sauf les déterminations de spectres Raman) au laboratoire de Matières Colorantes de la Faculté des Sciences de Nancy.

Qu'il me soit permis d'exprimer ici toute ma gratitude et ma reconnaissance envers mon maître, M. le professeur COURTOT pour les conseils toujours bienveillants qu'il n'a jamais cessé de me donner et pour la formation scientifique qui m'a permis de mener à bien ce travail.

Je prie MM. les professeurs BOURION et DE MALLEMANN

d'accepter mes remerciements pour avoir bien voulu accepter d'être président et membre de notre jury d'examen.

Boursier de la Caisse nationale des Sciences, je prie M. CAVALIER, directeur de l'Enseignement supérieur, secrétaire de la Caisse nationale des Sciences d'accepter l'expression de ma plus vive reconnaissance.

Je tiens également à exprimer à M. TRAVERS, directeur de l'Institut Chimique, tous mes remerciements pour sa bienveillance qu'il n'a jamais cessé de me témoigner.

L'étude de l'effet Raman a pu être faite grâce à l'appareillage installé par M. le professeur PRÉVOST et M. DONZELOT, à la Faculté de Pharmacie de Nancy. Que M. PRÉVOST veuille accepter tous mes remerciements pour l'hospitalité qu'il a bien voulu me donner et que mon camarade DONZELOT soit assuré de mes meilleurs sentiments pour les déterminations de spectres Raman qu'il a bien voulu faire.

Merci enfin à tous mes camarades de laboratoires pour les services rendus.

Je dois rendre hommage à deux de mes anciens professeurs décédés. M. GUNTZ, sous la direction duquel j'ai fait mes études à l'Institut Chimique et M. PETIT pour l'aide très précieuse qu'il a bien voulu m'accorder.

ABRÉVIATIONS BIBLIOGRAPHIQUES

<i>Ann.</i>	Justus Liebig's Annalen der Chemie.
<i>Ann. Chim.</i>	Annales de Chimie.
<i>Ann. Phys.</i>	Annales de Physique.
<i>Atti Lincei</i>	Atti della reale Accademia nazionale dei Lincéi.
<i>Ber. dtsh. Chem. Ges.</i> . . .	Berichte der deutschen chemischen gesellschaft.
<i>Bull. Soc. Chim. Belgique</i> .	Bulletin de la Société chimique de Belgique.
<i>Bull. Soc. Chim. France</i> . .	Bulletin de la Société chimique de France.
<i>C. B.</i>	Chemische Zentralblatt.
<i>C. R.</i>	Comptes Rendus de l'Académie des Sciences.
<i>D. R. P.</i>	Brevet allemand.
<i>Trans. Faraday Soc.</i> . . .	Transactions of the Faraday Society.
<i>Gazz. Chim. Italiana.</i> . . .	Gazetta Chimica Italiana.
<i>Helv. Chim. Acta</i>	Helvetica Chimica Acta.
<i>Indian J. physics</i>	Indian Journal of physics.
<i>J. Amer. Chem. Soc.</i>	Journal of the american chemical Society.
<i>J. Chem. gen. Russe.</i> . . .	Journal de Chimie générale russe.
<i>J. Chem. Soc.</i>	Journal of the chemical Society.
<i>J. Indian Chem. Soc.</i> . . .	Journal of the indian Chemical Society.
<i>J. physique</i>	Journal de Physique et le Radium.
<i>J. prakt. chem.</i>	Journal für praktische chemie.
<i>Monatsh</i>	Monatshefte für Chemie.

<i>Nature</i>	Nature.
<i>Phil. Mag.</i>	Philosophical Magazine.
<i>Pogg. Ann.</i>	Poggendorff Annalen.
<i>Rec. Trav. Chim. Pays-Bas.</i>	Recueil des Travaux chimiques des Pays-Bas.
<i>Z. anorg. Chem.</i>	Zeitchrift für anorganische und allgemeine Chemie.
<i>Z. phys. chem.</i>	Zeitschrift für physikalische Chemie.

NOMENCLATURE

Nous nous sommes efforcés d'appliquer la nomenclature adoptée lors de la Conférence internationale de Liège (1930) et de tenir compte des commentaires de V. GRIGNARD (1).

Pour éviter toute ambiguïté, nous donnons la liste des corps les plus fréquemment cités au cours de ce travail, avec les noms correspondants les plus couramment utilisés :

Méthanol : alcool méthylique.

Éthanol : alcool éthylique.

Éthanoïque : acide acétique.

Anhydride éthanoïque : anhydride acétique.

Propanone : acétone.

Diphénylméthanone : benzophénone.

Aminobenzène : aniline.

Bromoéthane : bromure d'éthyle.

Oxyde d'éthyle : éther éthylique.

Sulfure d'éthyle : diéthylsulfure.

Sulfure de phényle : diphénylsulfure ou sulfure de diphényle.

Dans les sulfures non symétriques, la fonction sulfure sera désignée sous le nom de thio ($C^6H^5-S-C^2H^5$: éthylthio-phényle).

La fonction mercaptan sera désignée par le suffixe thiol.

Les chlorures d'acides sulfoniques ou sulfochlorures seront désignés par le préfixe : chlorosulfonyl.

Les règles concernant la nomenclature des composés hétérocycliques n'étant pas encore définitivement fixées, nous avons continué à utiliser les désignations habituelles.

(1) *Traité de Chimie organique*. Directeur V. GRIGNARD. Masson, éditeur. Tome I, p. 1074.

PREMIÈRE PARTIE

CHAPITRE I

PRÉPARATION DES SULFURES, POLYSULFURES, SÉLÉNIURES, DISÉLÉNIURES, TELLURURES

Nous ne ferons pas une bibliographie complète des modes de formation de ces composés. Comme nous n'avons étudié dans cette partie que des dérivés symétriques, nous indiquerons simplement quelques types de préparations.

I. — PRÉPARATION DES SULFURES, SÉLÉNIURES, TELLURURES.

1^o Action du soufre, du sélénium, du tellure sur les composés organo-mercuriques (1).



2^o Action d'un dérivé halogéné d'un carbure sur un mercaptide, sur un sélénio mercaptide. On peut ainsi obtenir des dérivés non symétriques :



(1) ZEISER, *Ber. dtsch. Chem. Ges.*, 1895, t. 28, p. 1671.

LYONS et BUSH, *J. Am. Chem. Soc.*, 1908, t. 30, p. 831.

KRAFFTS et LYONS, *Ber. dtsch. Chem. Ges.*, 1894, t. 27, p. 1771.

(2) OBERMEYER, *Ber. dtsch. Chem. Ges.*, 1887, t. 20, p. 2923.

(3) POPE et NEVILLE, *J. Chem. Soc.*, 1902, t. 81, p. 1553. — MORGAN et PORRITT, *J. Chem. Soc.*, 1925, t. 127, p. 1755. — BRAUN, TEUFFERT, WEISSBACH, *Ann.*, 1929, t. 472, p. 142.

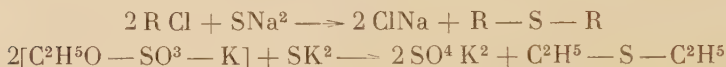
3° Action des alcools ou de certains éthers-oxydes sur le sulfure d'aluminium ou le sélénure d'aluminium (1).



4° Action du soufre, du sélénium sur les sulfones.



5° Les sulfures (4) sélénures (5) aliphatiques peuvent s'obtenir par action soit des halogénures aliphatiques, soit des sulfates doubles alcalins et alcooliques sur les sulfures ou sélénures alcalins.



Pour la préparation du sulfure d'éthyle, nous avons fait réagir le bromoéthane sur le sulfure de sodium en solution dans le méthanol.

6° Réduction des sulfinones.

Les sulfinones sont facilement réduites par le zinc et l'acide sulfurique, par le zinc et l'ammoniaque, par les magnésiens (6).



(1) NATTA, *Gazetta*, 1924, t. 54, p. 973; *Giorn. di Chim. ind. et app.*, 1926, t. 8, p. 367; *Atti II Congresso Nazio. Chem. pur. app.* Palermo, 1926.

(2) KRAFFT et VORSTER, *Ber. dtsh. Chem. Ges.*, 1893, t. 26, p. 2813. — BOESEKEN, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1911, t. 30, p. 137.

(La réaction s'applique à la diphenylsulfone, mais pas aux homologues.)

(3) KRAFFT et VORSTER, *Ber. dtsh. Chem. Ges.*, 1893, t. 26, p. 2817. — KRAFFT et LYONS, *Ber. dtsh. Chem. Ges.*, 1896, t. 29, p. 426. — MOTAMÉDI, *Thèse de doctorat, Université de Nancy*, 1936.

(4) REGNAULT, *Ann.*, 1840, t. 34, p. 24. — OBERMEYER, *Ber. dtsh. Chem. Ges.*, 1887, t. 20, p. 2923. — CRAFTS, *C. R.*, 1867, t. 54, p. 127.

(5) RATKKE, *Ann.*, 1869, t. 152, p. 211. — PIEVERLING, *Ann.*, 1877, t. 185, p. 332. — JACKSON, *Ann.*, 1875, t. 179, p. 1.

(6) BECKMANN, *J. prakt. Chem.*, 1878, t. 17, p. 439.

NICOLAS, *Thèse Université Nancy*, 1928.

GRIGNARD et ZORN, *C. R.*, 1910, t. 150, p. 1177.

HEPWORTH, *J. Chem. Soc.*, 1921, t. 119, p. 1188.

COURTOT et POMONIS, *C. R.*, 1926, t. 182, p. 893.

Cette réaction n'est pratiquement applicable que dans quelques cas, car les sulfinones sont en général moins étudiées que les sulfures.

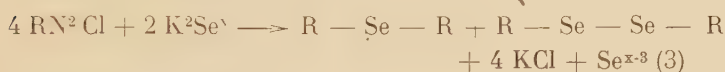
7° Préparation des sulfures, sélénures aromatiques.

a) Réaction de Friedel et Crafts.

Action de l'oxychlorure de sélénium, du tétrachlorure de sélénium, de l'anhydride sélénieux, du dibromure de sélénium sur les carbures aromatiques (1).

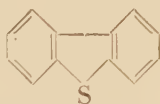
b) A partir des diazoïques.

Pour préparer les sulfures ou les sélénures, on fait réagir un sulfure alcalin ou les polysélénures de potassium sur un diazoïque.



Les tellurures alcalins étant peu stables, la réaction ne s'applique pas à la formation de tellurures aromatiques (4).

II. — PRÉPARATION DU SULFURE DE DIPHÉNYLÈNE.



Ce composé hétérocyclique possède des modes de formations particuliers :

(1) CHABRIÉ, *Ann. Chim.*, 1890 (6), t. 20, p. 223. — GODCHAUX, *Ber. dtsh. Chem. Ges.*, 1891, t. 24, p. 765. — MICHAELIS et KUNCKELL, *Ber. dtsh. Chem. Ges.*, 1897, t. 30, p. 2823. — KRAFFT et KASCHAU, *Ber. dtsh. Chem. Ges.*, 1896, t. 29, p. 429. — KUNCKELL et ZIMMERMANN, *Ann.*, 1900, t. 314, p. 282. — LÆVENICH et SIPMAN, *J. prakt. Chem.*, 1930, t. 124, p. 127.

(2) GRAEBE et MANN, *Ber. dtsh. Chem. Ges.*, 1882, t. 15, p. 1683. — BERNSTEIN, *Ber. dtsh. Chem. Ges.*, 1901, t. 34, p. 3968.

(3) LESSER et WEISS, *Ber. dtsh. Chem. Ges.*, 1914, t. 47, p. 2521. — SCHOELLER, *Ber. dtsh. Chem. Ges.*, 1919, t. 52, p. 1518.

(4) COURTOT et BASTANI : Expériences inédites.

a) Déshydrogénation catalytique du sulfure de phényle (1);

b) Déshydratation de la diphenylsulfinone



1° Par l'amidure de sodium : c'est le procédé actuellement le plus commode (rendement 35 %) (2);

2° Par l'anhydride phosphorique (3);

3° Par le phénylsodium (rendement 50 %) (4).

Remarquons que ces procédés de déshydratation ne s'appliquent plus aux diphenylsulfinones substituées. MM. COURTOT, CHIEFFERT et FRENKIEL n'ont pu cycliser les diméthyl 4-4', dibromé 4-4' diphenylsulfinones, les méthyl 2, 3 ou 4 diphenylsulfinones, au moyen de l'amidure de sodium. FUCHS et BREUR ont réussi cependant à cycliser la 4-4' diméthylsulfinone, mais avec des rendements insignifiants.

La préparation du sélénure de diphenylène par action de l'amidure de sodium sur la diphenylséléninone ne s'effectue qu'avec un rendement de 10 % (5).

La réaction ne s'applique plus à la diphenyltellurinone (6)

c) Préparation à partir des dérivés bisubstitués en 2-2' du diphenyle.

1) Action du pentasulfure de phosphore sur le dihydroxy — 2-2' diphenyle (7).

(1) STENHOUSE, *Ann.*, 1870, t. 156, p. 332.

(2) SCHÖNBERG, *Ber. deutsch. Chem. Ges.*, 1923, t. 56, p. 2275.

(3) SCHÖNBERG, *D. R. P.*, 426.476.

(4) FUCHS et BREUR, *Monatsh.*, 1929, t. 53, p. 438.

(5) COURTOT et MOTAMÉDI, *C. R.*, 1934, t. 199, p. 531.

(6) COURTOT et BASTANI : Expériences inédites.

(7) LANGE, WENNERBERG, WIDMANN, *C. B.*, 1921, t. 2, p. 265; *D. R. P.*, 330.833. — POMONIS, *Thèse Université de Nancy*, 1926.

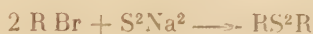
2) HEINZ, WERNER, SCHWECHTEN ont obtenu le sulfure de diphénylène en partant du diamino — 2-2' diphényle (1).

III. — PRÉPARATIONS DES POLYSULFURES ORGANIQUES.

Il s'agit de composés répondant à la formule $R-(S)_n-R'$.

1) $n = 2$. — *Préparation des disulfures.*

a) Action des halogénures de carbures aliphatiques (2) ou des sulfates doubles alcoolique et alcalin sur le disulfure de sodium (3).



b) A partir des thiophénols, des mercaptans.



On fait réagir l'iode (4), le brome (5), l'acide sulfurique (6), le soufre (7).

Les thiophénols s'oxydent rapidement à l'air en milieu alcalin pour donner naissance à des disulfures.

Par action du soufre sur les magnésiens, il y a formation de mercaptans ou de thiophénols mais par suite des réactions secondaires, on arrive à des disulfures (8).

(1) HEINZ, WERNER, SCHWECHTEN, *Ber. dtsh. Chem. Ges.*, 1932, t. 65, p. 1608.

(2) DEMARTEAU, *Bull. Soc. Chim. France*, 1889, t. 1, p. 314. — HOLMBERG, *Ann.*, 1908, t. 351, p. 81. — THOMAS et RIDING, *J. Chem. Soc.*, 1924, t. 125, p. 2460.

(3) ZEISE, *Ann.*, 1834, t. 11, p. 1. — MORIN, *Ann.*, 1839, t. 32, p. 267. — KOPP, *Ann.*, 1840, t. 35, p. 345. — CAHOUS, *Ann.*, 1847, t. 61, p. 98.

(4) KERULÉ et LINNEMANN, *Ann.*, 1862, t. 123, p. 277.

(5) OTTO et RÖSSING, *Ber. dtsh. Chem. Ges.*, 1886, t. 19, p. 3132.

(6) STENHOUSE, *Ann.*, 1869, t. 149, p. 250. — OTTO, *Ber. dtsh. Chem. Ges.*, 1880, t. 13, p. 1290.

(7) BOTTLER, *Ann.*, 1884, t. 223, p. 348.

(8) WUYTS et COSYNS, *Bull. Soc. Chim. France*, 1903, t. 29, p. 689.

OTTO et RÖSSING ont d'ailleurs préparé des disulfures mixtes par la réaction :



Les thiosulfates organiques réagissent sur les mercaptans en solution alcaline en donnant, avec un rendement parfois théorique, les disulfures :



LECHER a indiqué le mode de formation suivant :



HUNTER et SORENSON (3) ont préparé des disulfures par action d'un mélange de pentabromure de phosphore et de tribromure de phosphore sur les sulfonates alcalins.

2) $n > 2$.

On connaît des tri, tétra, penta et hexa sulfures.

Par action d'un halogénure aliphatique, du chlorure de benzyle sur le pentasulfure de sodium, THOMAS et RIDING (4) obtiennent un mélange de di et de pentasulfure organique.

Le trisulfure d'éthyle s'obtient en petite quantité par action du chlorure de thionyle sur l'éthylthiol (5).

On peut obtenir les tétra sulfures par action du chlorure de soufre (S^2Cl^2) sur un mercaptan (6).

L'hydrogène sulfuré réagit différemment, suivant la concentration, sur une solution alcoolique d'acide benzènesulfonique.

(1) FOOTNER et SMILES, *J. Chem. Soc.*, 1925, t. 127, p. 2887.

(2) LECHER, *Ber. deutsch. Chem. Ges.*, 1920, t. 53, p. 591.

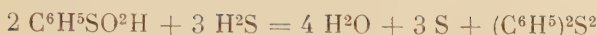
(3) HUNTER et SORENSON, *J. Am. Chem. Soc.*, 1932, t. 54, p. 3364.

(4) THOMAS et RIDING, *J. Chem. Soc.*, 1924, p. 125, p. 2460.

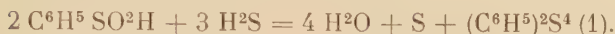
(5) HOLMBERG, *Ann.*, 1908, t. 359, p. 81.

(6) SPRING et DEMARTEAU, *Bull. Soc. Chim. France*, 1889, t. 1, p. 314.

Sol. diluée :



Sol. concentrée :

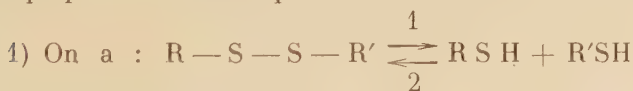


Constitution des polysulfures de formule $\text{R}-(\text{S})^1-\text{R}$ (2).

1. Disulfures.

KÜSTER et HEBERLEIN (3), HOLMBERG (4) ont cru devoir donner au disulfure de sodium la constitution $\begin{smallmatrix} \text{Na} \backslash \\ \text{Na} / \end{smallmatrix} \text{S} = \text{S}$. D'après le mode de formation on pourrait envisager pour les disulfures organiques la formule $\text{R}^2\text{S} = \text{S}$ (5). D'après les théories électroniques de la valence, l'atome de soufre peut prendre la forme « active » et nous obtenons la formule $\begin{smallmatrix} \text{R} \backslash \\ \text{R} / \end{smallmatrix} \text{S} \text{ — } \underline{\text{S}}$. Cette formule serait l'analogue des peroxydes, mais les disulfures sont des corps stables, distillant facilement.

Le disulfure de phényle ne se transforme en sulfure de phényle que par chauffage prolongé. Les réactions suivantes s'expliquent facilement par le schéma $\text{R} - \text{S} - \text{S} - \text{R}$.



La réaction se produit souvent quantitativement dans le sens 1 par action des réducteurs (zinc et acide chlorhydrique, sodium) (6).

(1) OTTO, *J. prakt. Chem.*, 1888 (2), t. 37, p. 208.

(2) Pour des disulfures du type $\text{R}-\text{S}-\text{R}'-\text{S}-\text{R}''$, voir BOURGEOIS et FOUASSIN, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1911, t. 30, p. 426.

(3) KÜSTER et HEBERLEIN, *Zeit. anorg. Chem.*, 1905, t. 43, p. 72.

(4) HOLMBERG, *Ann.*, 1908, t. 359, p. 81.

(5) THOMAS et RIDING, *J. Chem. Soc.*, 1924, t. 125, p. 2461.

(6) MOSES et REID, *J. Am. Chem. Soc.*, 1926, t. 48, p. 776.

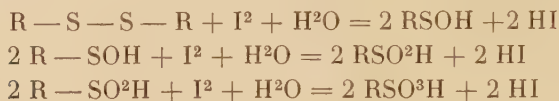
WILLIAMS et FRIELNEGG, *J. Am. Chem. Soc.*, 1931, t. 53, p. 352.

Quant à la préparation des disulfures (sens 2) nous l'avons étudiée précédemment.

2) Oxydation des disulfures.

L'oxydation peut se faire avec formation d'acide sulfonique : $R - SO^3 H$.

D'après SHINOHARA (1), l'oxydation par l'iode se ferait par la suite des réactions monomoléculaires suivantes :



D'autres réactions d'oxydation sont également à envisager.



Nous avons préparé un corps auquel nous attribuons la formule :



Nous reviendrons d'ailleurs sur cette réaction dans l'étude de l'oxydation des sulfures



Par l'étude du parachor, BHATNAGAR et BALWANT SING (4), BARONI (5) ont assigné la formule $R - S - S - R$ mais faisons remarquer que par suite de la faible valeur de l'incrément (— 1,6) pour une liaison par « atome actif » on ne peut distinguer les formules :

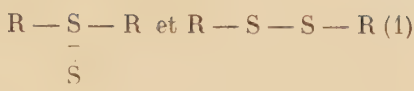
(1) SHINOHARA, *Journal Biol. Chem.*, 1932, t. 97, XXII.

(2) LUKASCHEWITZ, *Zeitschrift für Chemie*, 1868, p. 641.

(3) BARONI, *Atti Lincei*, 1930 (6), t. 11, p. 905.

(4) BHATNAGAR et BALWANT SING, *J. Ind. Chem. Soc.*, 1930, t. 7, p. 663.

(5) BARONI, *Atti Lincei*, 1931 (6), t. 14, p. 28.



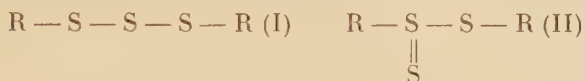
D'autre part, SCHÖNBERG (2) a préparé des radicaux libres aromatiques :



2) Polysulfures $n > 2$.

La question est très complexe et n'est pas encore résolue.

Pour les trisulfures, on a proposé les formules suivantes :



Suivant les conceptions électroniques, la formule (II) s'écrit $\text{R} - \underset{\text{S}}{\text{S}} - \text{S} - \text{R} \text{ (II')}$.

Parmi les essais de constitution, citons les travaux de BLANKSMA (3), de THOMAS et RULE (4), de BARONI (5), de BARONI et LEVI (6), de BEZZI (7), de PAI (8).

BARONI (5) a déterminé les parachors des polysulfures d'éthyle, mais les résultats ne sont pas probants car cet auteur a comparé le parachor trouvé à ceux calculés d'après les formules I et II. BARONI conclut à l'existence de la forme I, en réalité il y aura lieu de considérer la formule II' et comme nous le verrons dans l'étude du parachor il est pratiquement impossible de distinguer de cette façon les constitutions I et II'.

(1) Voir étude du parachor.

(2) SCHÖNBERG, *Ber. dtsh. Chem. Ges.*, 1933, t. 66, p. 1932.

(3) BLANKSMA, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1901, t. 20, p. 146.

(4) THOMAS et RULE, *J. Chem. Soc.*, 1917, t. 111, p. 1063.

(5) BARONI, *Atti Lincei*, 1931 (6), t. 14, p. 28.

(6) BARONI et LEVI, *Atti Lincei* (6), 1929, t. 9, p. 772.

(7) BEZZI, *Gazetta*, 1935, t. 65, p. 689.

(8) PAI, *Indian Journal of physics*, 1935, t. 9, p. 231.

Les formules II et II' expliquent que par l'action de la potasse ou du mercure sur le trisulfure d'éthyle, il y a formation de disulfure d'éthyle.

L'oxydation par l'oxyde d'argent produit de l'acide éthylsulfonique (1).

De même le trisulfure de phényle par distillation ou par chauffage avec du mercure donne du disulfure (2).

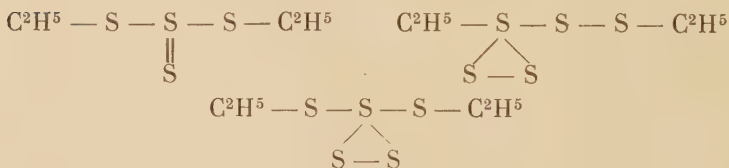
En faveur de la formule II nous citerons l'oxydation en diéthyltrisulfone (3), l'étude de l'effet Raman (4). N'ayant pas étudié des termes plus élevés, nous ne citerons que les travaux de BARONI, de BEZZI sur la constitution des polysulfures d'éthyle ($n > 3$).

Signalons toutefois que ces études sont complexes, il a certainement équilibre entre plusieurs formes.

Le tétrasulfure de phényle traité par les alcalis, par le cyanure de potassium, par l'argent, par le sulfure d'ammonium (5), par le mercure (6), donne du disulfure .

Le tétrasulfure d'éthyle traité par le sulfite de soude conduit également au disulfure (7).

BARONI indique les formules suivantes :



(1) MULLER, *J. prakt. Chem.*, 1871, t. 4, p. 39.

(2) LECHER, *Ber. dtsh. Chem. Ges.*, 1925, t. 58, p. 417.

(3) BARONI, *Atti Lincei*, 1930 (6), t. 11, p. 905.

(4) PAI, *Indian Journal of physics*, 1935, t. 9, p. 231.

(5) OTTO, *J. prakt. Chem.*, 1888, t. 37, p. 207.

(6) LECHER, *Ber. dtsh. Chem. Ges.*, 1925, t. 58, p. 417.

(7) SPRING et DEMARTEAU, *Bull. Soc. Chim. France*, 1889, t. 1, p. 314.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Sulfure d'éthyle : $\text{C}^2\text{H}^5\text{—S—C}^2\text{H}^5$. — Nous dissolvons une molécule de sulfure de sodium cristallisé (SNa^2 , 10 H^2O , soit 258 gr.) dans un litre de méthanol et nous ajoutons à froid deux molécules de bromoéthane (218 gr.). La réaction étant exothermique, la masse se met à bouillir et après avoir maintenu l'ébullition pendant une heure, nous versons le tout dans de l'eau. Nous décantons le sulfure d'éthyle et nous extrayons les eaux d'hydrolyse à l'éther. Après distillation, nous obtenons 75 gr. de sulfure d'éthyle (rendement : 80 %; point d'ébullition : 92°).

Disulfure d'éthyle : $\text{C}^2\text{H}^5\text{—(S)}^2\text{—C}^2\text{H}^5$. — **Trisulfure d'éthyle :** $\text{C}^2\text{H}^5\text{—(S)}^3\text{—C}^2\text{H}^5$. — Nous versons 258 gr. de sulfure de sodium cristallisé dans 1 litre 500 d'éthanol. Après avoir éliminé l'air de l'appareil, grâce à un courant d'hydrogène, nous ajoutons 32 gr. de fleur de soufre et nous chauffons au bain-marie jusqu'à disparition complète du soufre, ce qui demande plusieurs heures, ainsi nous obtenons un liquide rouge très foncé. La dissolution du soufre terminée, nous refroidissons et pour éviter une prise en masse, nous agitons énergiquement tout en nous maintenant en atmosphère d'hydrogène. Nous ajoutons rapidement 220 gr. de bromoéthane; lorsque le dégagement de chaleur est terminé, nous chauffons encore une heure au bain-marie. Nous versons le tout sur de l'eau et nous séparons la couche supérieure qui contient la majeure partie des sulfures, l'eau alcoolisée est extraite à l'éther. Par distillation nous obtenons les fractions suivantes :

1^o 80° - 100° sous la pression atmosphérique : cette

fraction contient de l'éthanol et du sulfure d'éthyle, la séparation s'effectue par addition d'eau;

2° 140°-160° sous la pression atmosphérique : disulfure d'éthyle : rendement 60 %;

3° 85°-90° sous 18 mm. : trisulfure d'éthyle (25 gr.);

4° Température supérieure à 90°/18 mm. : 5 gr.

Les fractions 2 et 3 ont été redistillées.

Disulfure d'éthyle, température d'ébullition 153°;

Trisulfure d'éthyle : température d'ébullition : 88°/18 mm.

Dosage du S sur le trisulfure d'éthyle. S. P. : 0,02323; SO^4Ba : 0,10596; S trouvé : 62, 5; S calculé pour $\text{C}^4\text{H}^{10}\text{S}^3$: 62,3.

Sulfure de phényle : $\text{C}^6\text{H}^5 - \text{S} - \text{C}^6\text{H}^5$. — Comme nous avons à notre disposition des quantités importantes de diphénylsulfinone, nous avons réduit ce corps pour préparer le sulfure de phényle.

Nous dissolvons 20 gr. de diphénylsulfinone dans 250 cm^3 d'alcool, nous chauffons à l'ébullition puis nous ajoutons, en plusieurs fractions, 80 cm^3 d'ammoniaque à 22 % et un grand excès de poudre de zinc. Après plusieurs heures de chauffage, nous ajoutons de l'eau et nous décantons.

Le produit est purifié par distillation.

Température d'ébullition : 161°/18 mm.

Disulfure de phényle : $\text{C}^6\text{H}^5 - \text{S} - \text{S} - \text{C}^6\text{H}^5$ (1). — Nous préparons le bromure de phényl magnésium par action de 60 gr. de bromobenzène sur 10 gr. de magnésium, suivant la technique de Grignard. La réaction terminée, nous versons par petites portions 12 gr. de fleur de soufre. Il y a formation d'un abondant dépôt gris verdâtre. Nous chauffons ensuite une demi-heure au bain-marie puis nous

(1) WUYTS et COSYNS, *Bull. Soc. Chim. France*, 1903, t. 29, p. 689.

versions la masse sur de l'eau glacée, acidifiée par de l'acide chlorhydrique, il y a dégagement d'hydrogène sulfuré. On extrait le disulfure à l'oxyde d'éthyle. Pour faciliter l'oxydation du benzenthionol, il est bon d'agiter la solution éthérée avec une lessive de soude. On lave l'oxyde d'éthyle à l'eau puis on distille le disulfure sous vide. Il se forme un peu de sulfure de phényle.

Sélénure de phényle : $\text{C}^6\text{H}^5 - \text{Se} - \text{C}^6\text{H}^5$. — **Disélénure de phényle :** $\text{C}^6\text{H}^5 - \text{Se} - \text{Se} - \text{C}^6\text{H}^5$. — LESSER et WEISS (1) ont obtenu le sélénure de phényle par action du sélénure de potassium sur le chlorure de diazobenzène.

SCHÖELLER (2) en modifiant cette méthode a donné le procédé le plus simple de préparation. On fait réagir sur le chlorure de diazobenzène une solution de polysélénure de potassium. On obtient environ 60 % de sélénure de phényle et 30 % de disélénure de phényle (3).

Le sélénure de phényle obtenu dans cette préparation est légèrement jaune.

Pour obtenir un produit incolore, nous avons opéré par réduction de la diphénylséléninone suivant les indications données pour la préparation du sulfure de phényle.

Point d'ébullition sous 10 mm : 151°.

Le disélénure de phényle est un corps jaune clair, distillant à 205-207° sous 17 mm. et par cristallisations dans l'éthanol, nous avons stabilisé le point de fusion à 63°.

Diphényl-mercure : $\text{C}^6\text{H}^5 - \text{Hg} - \text{C}^6\text{H}^5$. — **Diphényltellurure :** $\text{C}^6\text{H}^5 - \text{Te} - \text{C}^6\text{H}^5$. — Nous avons préparé le

(1) LESSER et WEISS, *Ber. dtsch. Chem. Ges.*, 1914, t. 47, p. 2521.

(2) SCHÖELLER, *Ber. dtsch. Chem. Ges.*, 1919, t. 52, p. 1518.

(3) Pour les détails expérimentaux, voir la Thèse de MOTAMÉDI (*Thèse de doctorat de l'Université de Nancy*, 1936).

tellurure de phényle d'après les indications de KRAFFT et LYONS (1) : action du tellure sur le diphénylmercure.

Préparation du diphénylmercure. — La préparation consiste à faire réagir le bromobenzène sur l'amalgame de sodium (2).



On prépare 1 kg. d'amalgame contenant 30 à 40 gr. de sodium, on le verse dans un ballon contenant 250 cm³ de xylène anhydre et on ajoute la quantité théorique de bromobenzène.

En ajoutant 20 gr. d'éthanoate d'éthyle anhydre, il suffit de chauffer quelques heures à 120° pour que la réaction soit complète. L'excès de mercure, le bromure de sodium et le diphénylmercure partiellement insoluble précipitent.

Après refroidissement, on ajoute du benzène et la masse est versée dans de l'eau, on décante le mercure et la couche aqueuse, puis on distille l'excès de solvant.

Après des cristallisations répétées dans le benzène et l'éthanol absolu, nous avons obtenu un produit parfaitement blanc fusible à 124°-124°,5. Signalons toutefois que par exposition prolongée à la lumière, le produit jaunit légèrement.

Préparation du tellurure de phényle. — Nous chauffons quatre à cinq heures à 200° en tube scellé, 17 gr. de diphénylmercure et 12 gr. de tellure bien pulvérisé. Après refroidissement nous observons une masse cristalline noire et une huile assez épaisse. Nous extrayons cette huile à l'oxyde d'éthyle et après distillation nous obte-

(1) KRAFFTS et LYONS, *Ber. dtsch. Chem. Ges.*, 1894, t. 27, p. 1771.

(2) DREHER et OTTO, *Ann.*, 1870, t. 154, p. 93.

nons du diphényltellure (temp. d'ébullition : 180°-183° sous 14 mm.).

A la distillation il y a un peu de diphénylmercure entraîné, d'autre part le tellure de phényle est légèrement coloré en rouge orangé.

Pour obtenir un produit incolore ne contenant plus de diphénylmercure, nous avons essayé d'entraîner, dans l'obscurité, le tellure de phényle à la vapeur d'eau, ou de réduire la diphényltellurine. Mais dans les deux cas, nous avons toujours obtenu un produit légèrement rouge orangé, se colorant assez rapidement à la lumière de telle sorte qu'il nous a été impossible de prendre le spectre d'absorption ultra-violet et le spectre Raman.

CONSTITUTION ET PRÉPARATIONS DU SULFURE DE DIPHÉNYLÈNE

Étudions la constitution du sulfure de diphénylène.

STENHOUSE (1) lui attribue la formule brute $C^{12}H^1 S$. Quelques années plus tard GRAEBE (2) donne la formule brute exacte : $C^{12}H^8 S$. Mais ce n'est que depuis 1921, à la suite des travaux de LANGE, WENNERBERG et WINDMAN (3), que nous connaissons la formule développée. Ces auteurs ont obtenu le sulfure de diphénylène par action du penta sulfure de phosphore sur le dihydroxy-2-2' diphénylène



Plus récemment, HEINTZ, WERNER SCHWECHTEN (4)

(1) STENHOUSE, *Ann.*, 1870, t. 156, p. 332.

(2) GRAEBE, *Ann.*, 1874, t. 174, p. 185.

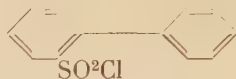
(3) LANGE, WENNERBERG, WINDMAN, *C. B.*, 1921, t. 2, p. 265.

(4) HEINTZ, WERNER, SCHWECHTEN, *Ber. deutsch. Chem. Ges.*, 1932, t. 65, p. 1608.

ont confirmé cette constitution en préparant le sulfure de diphénylène à partir du diamino-2-2' diphényle.

Par oxydation du sulfure de diphénylène, nous obtenons facilement la diphénylènesulfone.

D'autre part, nous avons préparé, à partir de l'amino-2 diphényle, le chlorosulfonyl-2 diphényle.



et comme nous l'indiquerons plus loin, la réaction de Friedel et Crafts appliquée à ce dernier corps conduit à la diphénylènesulfone. Ce mode de formation nous permet d'affirmer que l'atome de soufre, par une de ses valences se trouve en ortho de la liaison diphénylique.

Les modes de formation que nous venons d'indiquer, ne sont pas applicables lorsqu'il faut préparer plusieurs kilogrammes de produit. Ainsi avons-nous employé le procédé indiqué par SCHÖNBERG (1) : procédé consistant à déshydrater la diphénylsulfinone par l'amidure de sodium.

Le mode opératoire de SCHOENBERG a été considérablement amélioré par M. COURTOT et plusieurs de ses collaborateurs et après de multiples essais systématiques, nous nous sommes arrêtés à la technique suivante :

Nous dissolvons 200 gr. de diphénylsulfinone dans 500 cm³ de benzène anhydre et nous portons le tout à l'ébullition dans un ballon muni d'une excellente agitation mécanique. Puis nous introduisons en quatre fois, à une demi-heure d'intervalle, 200 gr. d'amidure de sodium, finement pulvérisé. L'opération exige sept heures de chauffage à l'ébullition. Nous essorons à chaud et nous lavons soigneusement le résidu solide (A) au benzène bouillant.

(1) SCHÖNBERG, *Ber. dtsh. Chem. Ges.*, 1923, t. 56, p. 2275.

Pour faire l'étude aussi complète que possible des produits engendrés, nous étudierons séparément les produits solubles et insolubles dans le benzène.

Produits solubles dans le benzène (1).

Nous chassons le benzène du filtrat et il nous reste une masse solide que nous distillons sous vide (12 mm.).

a) Vers 80°, nous recueillons 1 gr. 5 à 2 gr. d'aminobenzène;

b) Fraction 155-220°. Cette fraction est reprise par de l'éthanol bouillant et nous obtenons le sulfure de diphénylène sensiblement pur. Le filtrat alcoolique est concentré, puis distillé sous vide (12 mm.) en trois fractions :

1° 155-160° : sulfure de phényle (15 gr. à 20 gr.);

2° Entre 160 et 200° : passe un peu de sulfure de diphénylène;

3° 200°-205° : diphénylsulfinone (50 gr.)

c) Un résidu dans le ballon contenant du soufre.

Le rendement en sulfure de diphénylène est de l'ordre de 30 %.

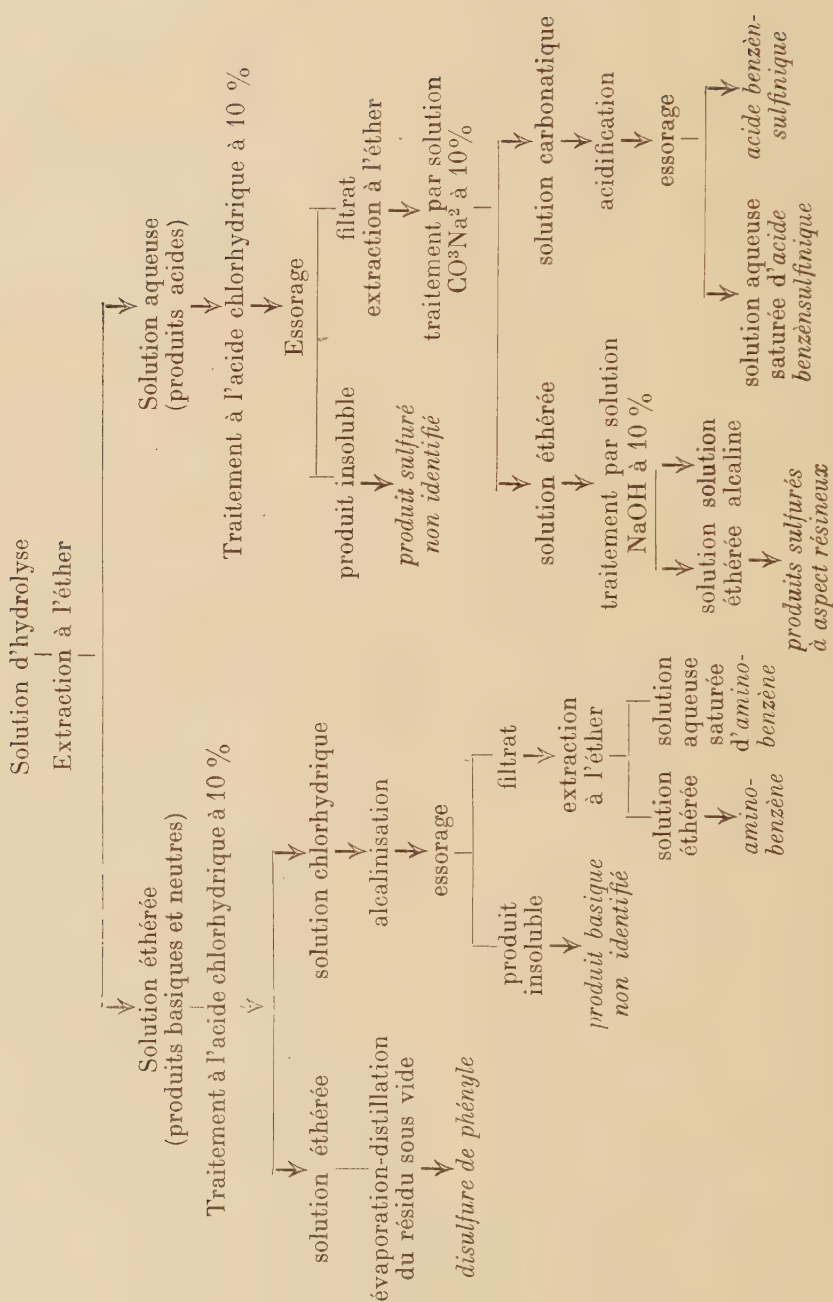
L'ensemble des produits solubles dans le benzène constitue environ 80 % de la diphénylsulfinone mise en œuvre.

Produits insolubles dans le benzène.

La masse noirâtre (A) est versée, par petites portions, sur de la glace (2). L'hydrolyse est très vive au début et le traitement de la solution alcaline ainsi obtenue est indiqué dans le tableau ci-après.

(1) COURTOT, CHAIX, NICOLAS, *C. R.*, 1932, t. 194, p. 1660.

(2) L'hydrolyse est beaucoup moins vive, si l'on verse la masse A sur du sulfate de soude cristallisé.



Nous avons donc mis en évidence les produits suivants :

sulfure de diphénylène, sulfure de phényle, disulfure de phényle, acide benzènesulfinique, aminobenzène.

Pour expliquer la formation des produits secondaires, nous pourrions retenir les réactions suivantes (1) :

a) Au sein du milieu réactionnel :

1° Parallèlement à la formation du sulfure de diphénylène, nous aurions :



2° L'amidure employé contenant de l'hydrure de sodium, il y a réduction de la diphénylsulfinone :



b) Lors de l'hydrolyse, il y a oxydation de benzenthiole et formation de disulfure de phényle :



MM. COURTOT et MOTAMÉDI (2) ont effectué un travail analogue dans l'étude de l'action de l'amidure de sodium sur la diphénylséléninone, les résultats ne sont pas comparables, le rendement en sélénure de diphénylène n'est que de l'ordre de 10 % et ces auteurs ont trouvé :

1° Produits solubles dans le benzène : diphénylséléninone non attaquée, diphényle, sélénure de phényle et sélénure de diphénylène;

2° Produits insolubles dans le benzène : acide phénylséléninique, des traces de phénol et d'aminobenzène.

(1) COURTOT, CHAIX, KELNER, *C. R.*, 1932, t. 194, p. 1837.

Pour les détails expérimentaux, voir Thèse KELNER, *Thèse doctorat Nancy*, 1934.

(2) COURTOT et MOTAMÉDI, *C. R.*, 1934, t. 199, p. 531.

MOTAMÉDI, *Thèse Université Nancy*, 1936.

Préparation des dérivés substitués du sulfure de diphénylène.

Au cours de ce travail, nous avons été amenés à préparer les bromo et dibromo sulfures de diphénylène, le nitrosulfure de diphénylène, le diaminosulfure de diphénylène et la diaminodiphénylénsulfone. Dans ces préparations, nous avons suivi les indications données par MM. COURTOT, POMONIS, NICOLAS et TCHANG HAN LIANG (1).

(1) COURTOT et POMONIS, *C. R.*, 1926, t. 182, p. 893.

COURTOT, NICOLAS et TCHANG HAN LIANG, *C. R.*, 1928, t. 186, p. 1624.

NICOLAS, *Thèse Université*, 1928, Nancy.

TCHANG HAN LIANG, *Thèse Université*, 1928, Nancy.

CHAPITRE II

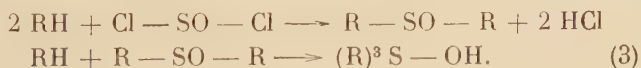
PRÉPARATION DES SULFINONES, SULFONES ET THONIUMS

Dans ce chapitre, nous étudierons la formation de composés de corps répondant aux formules suivantes :

$R - SO - R'$: sulfinones $R - SeO - R'$: séléninones;
 $R - TeO - R'$: tellurinones. $R - SO^2 - R'$: sulfones,
 $(R)^3 SOH$: thioniums.

1. Réactions de Friedel et Crafts.

Par action du chlorure de thionyle sur les carbures aromatiques en présence de chlorure d'aluminium, on peut obtenir des *sulfinones symétriques*. COLBY et LOUGHLIN (1) ont ainsi préparé la diphénylsulfinone et MM. COURTOT et CHIFFERT (2) ont appliqué cette réaction à plusieurs hydrocarbures aromatiques. Mais comme nous l'étudierons plus loin, la sulfinone formée réagit plus ou moins rapidement sur le carbure aromatique, en présence de chlorure d'aluminium et donne naissance à un *thionium* aryle. On a les réactions :



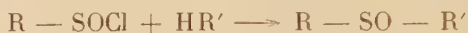
(1) COLBY et LOUGHLIN, *Ber. dtsch. Chem. Ges.*, 1887, t. 20, p. 195.

(2) COURTOT et CHIFFERT, *C. R.*, 1932, t. 194, p. 986.

(3) COURTOT et TUNG, *C. R.*, 1933, t. 197, p. 1227.

Cette réaction constitue à notre connaissance le seul mode de formation des thioniums aryliques purement hydrocarbonés.

On peut obtenir des sulfinones dissymétriques par action d'un chlorure d'acide sulfinique sur un carbure aromatique (1) :



Si on emploie un chlorure d'acide sulfonique, on obtiendra la sulfone (2) :



Nous avons appliqué cette réaction dans la préparation de la diphénylène-sulfone (Voir p. 63), de la bromo - 3 diphénylène-sulfone et de la dibromo - 3-7 diphénylène-sulfone (Voir p. 64).

2. Préparation des sulfinones par les magnésiens.

L'action du chlorure de thionyle sur les organomagnésiens a été étudiée sommairement par STRECKER (3) et quelques mois plus tard GRIGNARD et ZORN (4) ont publié un mémoire plus détaillé. Récemment MM. COURTOT et FRENKIEL (5) ont repris cette étude et ont montré que l'on peut obtenir des sulfinones non symétriques en utilisant l'action d'un chlorure d'acide sulfinique sur un organomagnésien.

L'action des chlorures d'acides sulfoniques sur les organomagnésiens conduit également à la formation de sulfinones (6).

(1) COURTOT et CHIFFERT, *C. R.* 1932, t. 194, p. 986.

(2) BECKURTS, OTTO, *Ber. dtsh. Chem. Ges.*, 1888, t. 11, p. 2066.

(3) STRECKER, *Ber. dtsh. Chem. Ges.*, 1910, t. 43, p. 1131.

(4) GRIGNARD et ZORN, *C. R.*, 1910, t. 150, p. 1177.

(5) COURTOT et FRENKIEL, *C. R.*, 1934, t. 199, p. 537.

(6) HEPWORTH et CLAPHAM, *J. Chem. Soc.*, 1921, t. 119, p. 1188.

WEDEKIND et SCHENK, *Ber. dtsh. Chem. Ges.*, 1921, t. 54, p. 1604.

3. Préparation des sulfinones, séléninones, tellurinones par formation intermédiaire d'un composé dihalogéné.

Les halogènes donnent avec les sulfures, séléniures, tellurures des dérivés bihalogénés.

Deux atomes d'halogènes peuvent se fixer sur le soufre, le sélénium, le tellure dans les sulfures, séléniures, tellurures.



Ces composés s'hydrolysent plus ou moins facilement et donnent naissance aux sulfinones, séléninones, tellurinones.

D'après FROMM et RAIZISS (1) pour que les halogènes se fixent sur le soufre, il faut que le soufre soit lié au moins à un atome de carbone primaire. Mais FRIESS et VOGT (2) ont montré que dans le cas du diphénylsulfure, on peut obtenir un dérivé dichloré au soufre, mais les deux atomes d'halogène migrent et se fixent dans les noyaux.

Il n'y a donc pas de différences essentielles entre les sulfures aliphatiques et aryliques.

Remarquons que les halogènes se fixent facilement sur le sélénium ou le tellure dans les séléniures, tellurures aliphatiques ou aryliques.

4. Oxydation des sulfures.

Par oxydation d'un sulfure $\text{R} - \text{S} - \text{R}$, on peut obtenir les deux corps suivants : sulfinone $\text{R} - \text{SO} - \text{R}$, sulfone $\text{R} - \text{SO}^2 - \text{R}$.

C'est CRAFTS qui, le premier, a montré ces deux stades d'oxydation. Cet auteur (3) a obtenu la diéthylensulfinone

(1) FROMM et RAIZISS, *Ann.*, 1910, t. 374, p. 90.

(2) FRIESS et VOGT, *Ann.*, 1911, t. 381, p. 337.

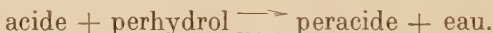
(3) CRAFTS, *C. R.*, 1862, t. 54, p. 1277.

par action de l'eau sur le dérivé dibromé du sulfure d'éthylène, puis il a obtenu cette sulfinone par oxydation ménagée du sulfure (1), alors qu'une oxydation plus poussée du sulfure donnait naissance à un corps plus oxygéné.

BECKMANN a montré que l'on peut oxyder les sulfinones en sulfones (2). Si l'on veut obtenir les sulfinones, il est bon de choisir des oxydants peu énergiques : acide nitrique, eau oxygénée, anhydride chromique en présence d'éthanoïque (3). L'emploi de l'eau oxygénée est très commode et avec quelques précautions, on isole la sulfinone (4, 5).

LEVIN préconise l'emploi de l'acide perbenzoïque pour la préparation des sulfones (6). —

D'ANS et FREY (7) ont montré que l'on a la réaction d'équilibre.



Cette réaction explique le rôle favorable de l'éthanoïque dans les oxydations par le perhydrol, l'influence : de la concentration en perhydrol, de la présence d'eau, ou d'anhydride éthanoïque (8).

Très récemment, BOESEKEN et ARRIAN ont étudié la cinétique de l'oxydation du sulfure de phényle par l'acide peracétique et ils ont remarqué que l'oxydation s'effectue nettement en deux phases : la première (oxydation en sulfinone) est très rapide, quant à la deuxième (formation de la sulfone), on obtient les mêmes vitesses de réaction en partant soit du sulfure, soit de la sulfinone (9).

(1) CRAFTS, *C. R.*, 1862, t. 55, p. 332; *Bull. Soc. Chim. France*, 1862, B. III, p. 90.

(2) BECKMANN, *J. prakt. Chem.*, 1878, t. 17, p. 439.

(3) KNOLL, *J. prakt. Chem.*, 1926, t. 113, p. 40.

(4) HINSBERG, *Ber. dtsch. Chem. Ges.*, 1910, t. 43, p. 289.

(5) PUMMERER, *Ber. dtsch. Chem. Ges.*, 1910, t. 43, p. 1407.

(6) LEVIN, *J. prakt. Chem.*, 1928, t. 119, p. 211.

(7) D'ANS et FREY, *Z. anorg. Chem.*, 1913, t. 84, p. 145.

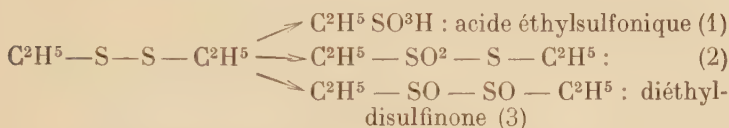
(8) SMIT, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1930, t. 49, p. 675.

(9) BOESEKEN et ARRIAN, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1935, t. 54, p. 710.

Dans l'oxydation du sulfure de diphenylène, nous avons observé des faits analogues.

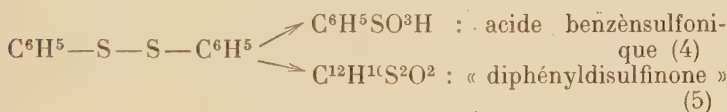
L'oxydation des disulfures est plus complexe.

Considérons le disulfure d'éthyle, l'oxydation a donné naissance à trois corps :



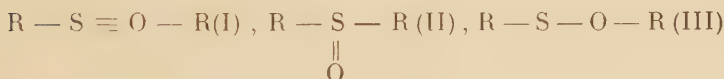
Avec l'acide nitrique, ces trois corps s'obtiennent dans des conditions voisines.

Avec le disulfure de phényle, on connaît actuellement les deux stades d'oxydations suivants :

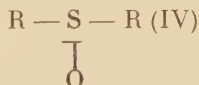


Constitution des monosulfinones.

Diverses formules ont été proposées pour les sulfinones :



D'après les conceptions électroniques de la valence, nous avons la représentation :



(1) MUSPRATT, *Ann.*, 1850, t. 76, p. 289.

(2) LUKASCHEWICZ, *Zeitschrift für Chemie*, 1868, p. 641.

(3) BARONI, *Atti Lincei*, 1930 (6), t. 11, p. 905. — BARONI indique la possibilité de préparer la disulfinone, mais ne donne pas de détails expérimentaux.

(4) OTTO, *Ber. dtsh. Chem. Ges.*, 1880, t. 13, p. 1275.

(5) HINSBERG, *Ber. dtsh. Chem. Ges.*, 1908, t. 41, p. 2838.

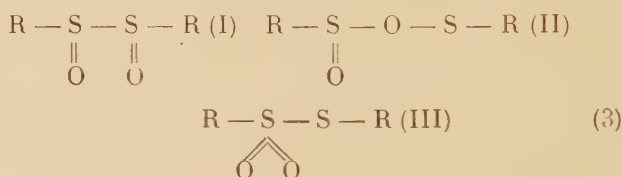
Les propriétés chimiques ne nous permettent guère que d'envisager les formules II et IV.

HARRISON, KENYON et PHILIPPS (1) ont dédoublé la méthyl - 4 amino - 4' diphénylsulfinone et la carboxy - 3 phénylméthylsulfinone en isomères actifs. Ce fait est en faveur de la formule IV.

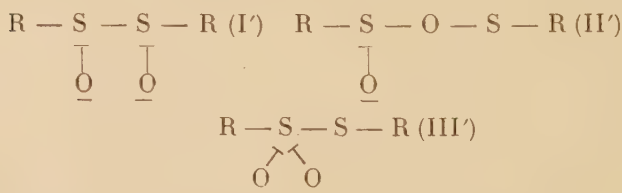
BERGMANN et TSCHUDNOWSKY (2) admettent, à la suite de mesures de moments dipolaires, que « l'oxygène du groupement $> \text{SO}$ ne se trouve pas dans le plan déterminé par l'atome de soufre et les liaisons simples adjacentes ».

Constitution des α disulfinones ».

Les formules suivantes ont été proposées (3) :



Les formules électroniques seraient :



Les formules (I) et (I') mettent en évidence deux fonctions sulfinones voisines, les formules II et II' représentent un anhydride mixte d'acide sulfénique ($\text{R} - \text{SOH}$) et d'acide sulfinique ($\text{R} - \text{SO}^2\text{H}$). Les formules III et III' mettent en évidence un thioéther d'acide sulfonique.

(1) HARRISON, KENYON et PHILIPPS, *J. Chem. Soc.*, 1926, p. 2079.

(2) BERGMANN et TSCHUDNOWSKY, *Ber. deutsch. Chem. Ges.*, 1932, t. 65, p. 457.

(3) FROMM et PALMA, *Ber. deutsch. Chem. Ges.*, 1906, t. 39, p. 3309.

La formule I a été longtemps admise, bien que dans l'édition du *Beilstein* de 1896, les formules (1) soient représentées également par la notation $R - SO^2 - S - R$.

OTTO a identifié la « diéthyldisulfonone » préparée par oxydation de l'éthylthiol avec l'éther éthylique de l'acide thioéthylsulfonique. Par action de la potasse sur la « disulfonone », on obtient du disulfure, de l'acide sulfinique, de l'acide sulfonique (1 b).

HINSBERG (2) admet comme FROMM et PALMA la formule I. Ses arguments ne sont pas très convaincants. HINSBERG a préparé la diphénylsulfonone et la « diphényldisulfonone » par oxydation par le perhydrol en présence d'éthanoïque et prétend que pour obtenir le groupe SO^2 des sulfones (formule III), il faut employer des oxydants plus énergiques.

Faisons remarquer que nous avons isolé très facilement la diphénylsulfone par oxydation par l'eau oxygénée à 30 %. Pour expliquer l'action des alcalis sur « les disulfonones », HINSBERG admet la transposition.



En 1925, la question a été reprise dans trois publications.

LECHER (3) a effectué la synthèse des disulfonones par action du chlorosulfure $ArSCl$ sur un sulfinate d'argent $ArSO^2Ag$.



D'autre part MILLER et SMILES (4) ont fait réagir des

(1) L'édition du *Beilstein* de 1928 indique, par contre, pour les disulfonones, la formule $R - SO - SO - R$.

(1 b) OTTO, *Ber. dtsh. Chem. Ges.*, 1882, t. 15, p. 121.

PAULY et OTTO, *Ber. dtsh. Chem. Ges.*, 1876, t. 9, p. 2073.

(2) HINSBERG, *Ber. dtsh. Chem. Ges.*, 1908, t. 41, p. 2836.

(3) LECHER et Collaborateurs, *Ber. dtsh. Chem. Ges.*, 1925, t. 58, p. 409.

(4) MILLER et SMILES, *J. Chem. Soc.*, 1925, t. 127, p. 224.

quantités équimoléculaires de magnésien et de « disulfinone », dans cette réaction le rendement en acide sulfonique est de l'ordre de 70 à 90 %.

Ces réactions s'expliquent par les deux formes :



MILLER et SMILES ont réduit un composé dissymétrique.

Sous la forme $\text{R}_1 - \text{SO} - \text{SO} - \text{R}_2$, nous aurions $\text{R}_1 - \text{S} - \text{S} - \text{R}_2$. Mais en réalité les résultats obtenus sont différents, on obtient les disulfures $(\text{R}_1 \text{S})^2$ et $(\text{R}_2 \text{S})^2$.

Ces résultats sont en faveur des formules (II), (III), (II') et (III').

D'après ces expériences, nous devrions en conclure que la formule des « disulfinones » est $\text{R} - \text{SO}^2 - \text{S} - \text{R}$.

GILMAN, SMITH et PARKER (1) ont confirmé les résultats obtenus par action des magnésiens, les expériences sont moins significatives, car elles ont été obtenues avec un excès de magnésien.

Ces auteurs ont oublié de mentionner le travail de FICHTER et BRAUN (2). Ces derniers ont préparé un corps répondant à la formule $\text{C}^2\text{H}^5 - (\text{SO})^2 - \text{C}^2\text{H}^5$ par oxydation électrolytique du propane-2 di (thioéthyle)



(température d'ébullition de la diéthylthiosulfonone de FICHTER : 123-124° sous 11 mm).

Ce corps est nettement différent de l'éther éthylique de l'acide éthylthiosulfonique $\text{C}^2\text{H}^5 - \text{S} - \text{SO}^2 - \text{C}^2\text{H}^5$ qui correspond à la formule de MILLER et SMILES (temp.

(1) GILMAN, SMITH et PARKER, *J. Am. Chem. Soc.*, 1925, t. 47, p. 852.

(2) FICHTER et BRAUN, *Ber. dtsch. Chem. Ges.*, 1914, t. 47, p. 1526.

d'ébullition de $C^2H^5 - S - SO^2 - C^2H^5$, $130^\circ - 140^\circ$ sous 760 mm., densité : 1,24).

Par réduction de leur disulfinone, FICHTER et BRAUN ont obtenu l'éthylthiol.

Plus récemment, BARONI a indiqué que par oxydation du diéthyldisulfure, on peut obtenir une disulfinone, mais, l'auteur italien ne donne aucun détail.

Nous avons repris le travail de BARONI et nous avons comparé les constantes de la disulfinone obtenue à celles préparée par FICHTER et BRAUN.

Les constantes (température d'ébullition et densité) sont très voisines.

Quelle formule donner à cette « disulfinone »?

Pour répondre à cette question, nous avons étudié la réfraction moléculaire et le spectre Raman.

Signalons que l'obtention de l'éthylthiol est en faveur de la formule :



Action du chlorure de thionyle sur les carbures aromatiques et des sulfinones aryliques sur les carbures aromatiques, en présence de chlorure d'aluminium.

COLBY et LOUGHLIN (1) ont montré, que le chlorure de thionyle réagissant sur le benzène, en présence de chlorure d'aluminium, donne naissance avec un très bon rendement à la diphenylsulfinone.



Quelques années plus tard (2), PARKER a appliqué cette réaction au toluène, mais n'a obtenu que des résultats très inconstants.

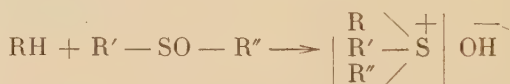
(1) COLBY et LOUGHLIN, *Ber. deutsch. Chem. Ges.*, 1887, t. 20, p. 195.

(2) PARKER, *Ber. deutsch. Chem. Ges.*, 1890, t. 23, p. 1845.

Récemment, M. COURTOT et plusieurs de ses élèves (1-2) ont repris l'étude de l'action du chlorure de thionyle sur les carbures aromatiques et nous allons résumer brièvement les conclusions de ces travaux.

MM. COURTOT et CHIFFERT (1) ont montré que la réaction de FRIEDEL et CRAFTS appliquée au toluène, aux xylènes, sensiblement dans les conditions opératoires utilisées pour la préparation de la diphénylsulfinone, conduit à la formation de la sulfinone et du thionium; ce dernier s'obtenant avec des rendements variant, suivant la nature du carbure, entre 40 et 85 %.

Mais en réalité cette formation de thionium provient de l'action d'un carbure aromatique sur une sulfinone, en présence de chlorure d'aluminium (2), et nous avons la réaction globale suivante :



La vitesse de formation des thioniums est très variable suivant la nature des radicaux R, R', R''.

Pour fixer un ordre de grandeur, citons quelques exemples :

Carbure	Sulfinone	Rendement en thionium
Benzène	diphénylsulfinone	34% en 100 heures
Benzène	pp' ditolylsulfinone	98 % en 8 heures
Orthoxylène	phényl p. tolyl sulfinone	80 % en 8 heures
Métaxylène	diphénylsulfinone	95 % en 14 heures
Orthoxylène	tétra méthyl-2-4;2'-4' diphénylsulfinone	90 % en 8 heures

(1) COURTOT et CHIFFERT, *C. R.*, 1932, t. 194, p. 986.

(2) COURTOT et TUNG, *C. R.*, 1933, t. 197, p. 1227.

Comme la préparation de la diphénylsulfinone n'exige que quelques heures, l'examen du tableau ci-dessus nous permet d'expliquer l'excellent rendement en sulfinone.

Nous allons décrire plus en détail les modes opératoires auxquels nous nous sommes arrêtés.

Diphénylsulfinone. — Dans un ballon, muni d'un dispositif d'agitation mécanique, nous dissolvons 600 gr. de chlorure d'aluminium anhydre dans 2.000 gr. de benzène anhydre. La dissolution terminée, nous refroidissons la masse et nous laissons couler goutte à goutte 500 gr. de chlorure de thionyle. L'addition de ce dernier réactif terminée, nous ajoutons 1.000 gr. de benzène, puis nous chauffons une demi-heure à l'ébullition. Après refroidissement, nous versons le liquide sur de la glace additionnée d'acide chlorhydrique, nous décantons et extrayons les eaux au benzène. Les solutions benzéniques sont lavées à l'eau jusqu'à élimination d'acide, séchées, puis concentrées. Le rendement atteint 95 %. Pour purifier le produit, nous le distillons sous vide; nous le faisons cristalliser successivement dans l'éthanol, dans un mélange de benzène et de ligroïne, dans la ligroïne (60°-65°).

Diméthyl-4-4' diphénylsulfinone. — Le mode opératoire le plus commode a été donné par MM. COURTOT et CHIFFERT (1). On dissout 120 gr. de chlorure d'aluminium anhydre dans 200 gr. de toluène en chauffant vers 35°-40°. Puis on fait couler goutte à goutte, à une température voisine de 20°, un mélange de 65 gr. de chlorure de thionyle et de 65 gr. de toluène. La masse est ensuite chauffée trois à quatre heures vers 40°. L'hydrolyse par

(1) COURTOT et CHIFFERT, *C. R.*, 1932, t. 194, p. 986.

de l'eau glacée, préalablement acidifiée par de l'acide chlorhydrique, donne deux couches.

a) La couche toluénique renferme la diméthyl-4-4' diphénylsulfinone (rendement 50 %) et 2 % environ de sulfure de méthyl-4 phényl;

b) La couche aqueuse contient comme matière organique le chlorure de *p p' p''* tritolylthionium.

La diméthyl-4-4' diphénylsulfinone a été purifiée par distillation, par cristallisations dans l'alcool aqueux (60 %) et dans l'éther de pétrole (50°-65°). Point de fusion : 53°.

Dibromo-4-4' diphénylsulfinone. — L'action du chlorure de thionyle sur le bromobenzène a été décrit par BOESEKEN et WATERMAN (1). MM. COURTOT et CHIFFERT ont repris cette réaction et se sont arrêtés au mode opératoire que nous indiquons ci-dessous. Dans ces conditions, il n'y a pas formation de thionium, mais comme dans le cas de la préparation de la diphénylsulfinone, la vitesse de formation du thionium est peut-être trop faible.

Nous dissolvons 60 gr. de chlorure d'aluminium dans 157 gr. de bromobenzène (1 molécule) et vers 15°, nous ajoutons goutte à goutte 1/4 de molécule de chlorure de thionyle (30 gr.). Nous laissons la réaction se poursuivre plusieurs heures à froid, puis nous chauffons, pendant une heure vers 35°. Après hydrolyse, nous séparons la dibromodiphénylsulfinone et l'excès de bromobenzène est distillé sous vide et nous obtenons ainsi à nouveau de la dibromodiphénylsulfinone. Rendement : 97 %.

Le produit est lavé avec de l'éthanol à froid, cristallisé dans le benzène et dans l'éthanol et nous stabilisons le point de fusion à 151°.

(1) BOESEKEN et WATERMAN, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1910, t. 29 p. 323.

Méthyl-4 diphénylsulfinone. — MM. COURTOT et CHIFFERT ont préparé ce corps par action du chlorure de l'acide méthyl-4-phénylsulfinique sur le benzène en présence de chlorure d'aluminium. Par recristallisations dans l'éther de pétrole (60°-65°), nous stabilisons le point de fusion à 73°.

GILMAN, ROBINSON et BEABER (1) prétendent obtenir la méthyl-4 diphénylsulfinone fusible à 124° par oxydation du méthyl-4 phénylthiophényle.

Ce point de fusion se trouve être celui de la méthyl-4 diphénylsulfone.

Le spectre d'absorption de notre méthyl-4 diphénylsulfinone s'est montré semblable à celui de la diméthyl-4-4' diphénylsulfinone. D'autre part, la méthyl-4 diphénylsulfone obtenue par oxydation de notre méthyl-4 diphénylsulfinone, nous a conduit à un spectre d'absorption semblable à celui de la diméthyl-4-4' diphénylsulfone. Il semble donc bien établi que les auteurs américains ont obtenu en réalité la sulfone.

Dosage de soufre : S. P. : 0,02123; SO⁴Ba : 0,02278; S trouvé : 14,7; S calculé pour C¹³H¹²OS : 14,8.

Thioniums aryliques.



Nous avons étudié quelques chlorures et nitrates de thioniums, nous n'avons pas opéré sur les bases libres, car elle se carbonatent rapidement et de plus ne sont pas très stables.

1° Préparation des chlorures.

La réaction du chlorure de thionyle sur les carbures

(1) GILMAN, ROBINSON et BEABER, *J. Am. Chem. Soc.*, 1926, t. 48, p. 2717.

aromatiques en présence de chlorure d'aluminium, constitue le moyen le plus rapide de préparer des thioniums dans lesquels les radicaux R, R' et R'' sont identiques. MM. COURTOT, CHIFFERT et TUNG ont ainsi préparé les corps suivants : triphénylthionium, $p p' p''$ tritolylthionium, tri (diméthyl-3-4 phényl) thionium, tri (diméthyl-2-4 phényl) thionium, tri (diméthyl-2-5 phényl) thionium. On utilise sensiblement le mode opératoire décrit pour la formation de la diméthyl-4-4' diphénylsulfinone. Toutefois, faisons remarquer que la réaction ne s'applique pas au mésitylène, à l'éthylbenzène, à l'isopropylbenzène.

Si l'on désire obtenir un thionium dans lequel R, R' et R'' sont différents, il suffit par exemple de faire réagir le carbure RH sur la sulfinone $R' - SO - R''$.

Nous ne donnerons que quelques indications générales sur le mode opératoire (1).

On dissout par chauffage vers 40°, 100 gr. de chlorure d'aluminium anhydre dans 150 à 300 gr. de carbure; tout en agitant énergiquement, on introduit 40 à 100 gr. de sulfinone. La durée de la réaction (chauffage à 40°) est très variable suivant la nature du carbure ou de la sulfinone (8 à 100 heures). La masse est ensuite hydrolysée avec de la glace et de l'acide chlorhydrique. On obtient ainsi en général trois couches :

1° La couche de carbure en excès qui contient la sulfinone n'ayant pas réagi;

2° La couche aqueuse renfermant, en particulier, du chlorure de thionium et on retire ce dernier par extraction au trichlorométhane;

3° Couche huileuse. On neutralise par une solution de carbonate de soude, puis on traite par l'alcool et par

(1) Pour les détails expérimentaux, voir : CHIFFERT, *Thèse Université, Nancy*, 1932; TUNG, *Thèse Université, Nancy*, 1933.

évaporation du solvant, on obtient le chlorure de thionium.

2^o Préparation des nitrates.

Il suffit d'opérer par double décomposition.



On prend une quantité connue de chlorure de thionium et on précipite quantitativement l'ion Cl sous forme de chlorure d'argent. Après filtration, on évapore la solution aqueuse sous vide et on fait cristalliser le nitrate de thionium dans l'acétone.

Les sels de thioniums sont solubles dans l'eau, dans l'éthanol, dans le trichlorométhane; mais en règle générale, il est préférable de faire cristalliser les produits dans l'acétone. Faisons toutefois remarquer que ces purifications sont délicates et longues, certains sels ne cristallisent qu'après plusieurs mois.

PRÉPARATION DE SULFINONES ET SULFONES PAR OXYDATION.

I. — Oxydation du sulfure d'éthyle.

1. Diéthylsulfinone.

On peut obtenir la diéthylsulfinone par oxydation avec la quantité théorique de perhydrol, en présence d'éthanoïque (1).

A un mélange, refroidi par de la glace, de 20 gr. de sulfure d'éthyle et de 80 gr. d'éthanoïque, nous ajoutons goutte à goutte 25 gr. de perhydrol. L'addition terminée, nous laissons le tout pendant une heure et nous ajou-

(1) PUMMERER, *Ber. deutsch. Chem. Ges.*, 1910, t. 43, p. 1407.

tons de l'eau pour séparer la sulfinone. Le produit est ensuite purifié par distillations. (Température d'ébullition 89°/15 mm.)

2. Diéthylsulfone.

Nous opérons comme pour la préparation de la diéthylsulfinone, mais nous devons ajouter 50 gr. de perhydrol. Nous distillons le solvant sous vide et la diéthylsulfone est purifiée par distillations. (Température de fusion : 74°. Rendement : 90 %.) -

II. — Oxydation du disulfure d'éthyle.

Diéthyldisulfinone.

Ce corps a été préparé la première fois par FICHTER et BRAUN (1).

BARONI (2) a obtenu la diéthyldisulfone par oxydation du disulfure d'éthyle, cet auteur envisage la formation de la diéthyldisulfinone, mais ne donne aucun détail expérimental. Pour préparer la diéthyldisulfinone, il faut se placer dans des conditions bien déterminées afin d'éviter l'oxydation en acide éthylsulfonique.

Après plusieurs essais effectués en utilisant, soit l'eau oxygénée, soit l'acide nitrique, nous nous sommes arrêté à la technique suivante :

On verse 20 gr. de disulfure d'éthyle dans 80 cm³ d'acide nitrique de densité 1,19 tout en maintenant la température du milieu vers 10°-15°. On agite énergiquement et au bout de quelques minutes, des vapeurs nitreuses commencent à se dégager. Grâce au choix de la densité de l'acide nitrique, il est facile de se rendre compte de la fin de la réaction, car le disulfure d'éthyle moins dense que la solution d'acide nitrique surnage, alors que la diéthyldisulfinone a une densité de l'ordre de 1,2. Dès que l'on voit se rassem-

(1) FICHTER et BRAUN, *Ber. dtsch. Chem. Ges.*, 1914, t. 47, p. 1526.

(2) BARONI. *Atti Lincei*, 1930 (6), t. 11, p. 905.

bler, au fond du ballon, un liquide rouge, on cesse l'agitation et on décante. La solution nitrique est ensuite neutralisée par du carbonate de soude, il se sépare encore un peu de disulfinone, la solution aqueuse est ensuite extraite à l'oxyde d'éthyle. La disulfinone et l'oxyde d'éthyle d'extraction sont lavés avec une solution de bicarbonate de soude, puis à l'eau. Pour éviter toute décomposition du produit, il est nécessaire de distiller sous un vide très poussé. Température d'ébullition : 84° sous 1 mm. Rendement : 70 %.

La diéthylidisulfinone est un liquide incolore, à odeur désagréable.

Dosage de S : S. P. : 0,02016; SO^4Ba : 0,06050; S trouvé : 41,2; S calculé pour $\text{C}^4\text{H}^{10}\text{O}^2\text{S}^2$: 41,5.

III. — Oxydation du sulfure de diphénylène.

Nous avons essayé plusieurs agents d'oxydation : permanganate de potasse, bichromate de soude, perhydrol. Suivant les conditions d'emploi, nous pouvons obtenir, en général, la diphénylènsulfinone ou la diphénylènsulfone.

Diphénylènsulfinone.

Ce corps a été signalé, la première fois, par MM. COURTOT et POMONIS (1), dans l'action de l'acide nitrique fumant sur le sulfure de diphénylène. Il se forme dans cette réaction environ 40 % de diphénylènsulfinone et 40 % de nitro-diphénylène sulfure. La séparation de ces deux corps est difficile; aussi ce procédé ne permet pas d'obtenir un produit suffisamment pur surtout pour nos déterminations de spectre d'absorption. Nous nous sommes arrêtés à la technique suivante :

A 300 gr. d'acide acétique, nous ajoutons 40 gr. de

(1) COURTOT et POMONIS, *C. R.*, 1926, t. 182, p. 893.

sulfure de diphenylène et 80 gr. de bichromate de soude et nous chauffons pendant cinq heures à 70°-75°. Nous versons le contenu du ballon dans une quantité d'eau froide suffisante pour précipiter complètement la diphenylsulfonone, nous laissons reposer plusieurs heures; nous essorons et lavons le précipité jusqu'à élimination complète des sels de Cr. Rendement : 75 %.

Dans cette réaction, nous avons mis en évidence la formation, en très faible proportion, de diphenylsulfone.

Par cristallisations successives dans le benzène, l'éthanol, l'éthanoïque, nous obtenons de petits cristaux parfaitement blancs fusibles à 186°.

Par dépôt très lent dans un mélange de benzène et d'éthanoïque, nous avons pu, par contre, obtenir des cristaux de plus de 1 cm. de long.

Diphenylsulfone.

Ce corps a été préparé la première fois par STENHOUSE (1) en oxydant le « sulfure de paraphényl » et STENHOUSE lui attribue la formule $C^{12}H^{10}SO^2$. GRAEBE (2) donne la formule brute exacte $C^{12}H^8SO^2$. Comme modes de formation, signalons, la préparation à partir de la « benzidine sulfone » ou diamino-2-7 diphenylsulfone (3) et la cyclisation à partir du chlorure de l'acide diphenyl-2 sulfonique (4).

Mais le procédé le plus accessible consiste à oxyder le diphenylsulfure. Nous pouvons utiliser les modes suivants :

a) Dans un ballon muni d'une excellente agitation, nous versons 30 gr. de sulfure de diphenylène dans un mélange constitué par 300 cm³ d'éthanoïque cristallisable, 100 cm³ d'acide sulfurique à 50 % et 40 gr. de bichromate de

(1) STENHOUSE, *Ann.*, 1870, t. 156, p. 332.

(2) GRAEBE, *Ann.*, 1874, t. 174, p. 185.

(3) GRIESS et DUISBERG, *Ber. dtsh., Chem. Ges.*, 1889, t. 22, p. 2467.

(4) CHAIX, *Bull. Soc. Chim. France*, 1933, t. 53, p. 703.

sodium; la température s'élève bientôt à 55°-60°. Dès que la température baisse, nous versons le mélange dans de l'eau et après quelques heures de repos, nous essorons.

Le produit est recristallisé dans l'éthanoïque, le benzène. Rendement : 94 %. Point de fusion : 236°.

b) Nous dissolvons 7 gr. de sulfure de diphénylène dans 180 gr. d'anhydride éthanoïque et dans la solution refroidie vers 20°, nous ajoutons 10 gr. d'eau oxygénée à 30 %. Nous prélevons à plusieurs reprises, quelques centimètres cubes de la solution, que nous versons dans de l'eau froide et nous prenons le point de fusion du corps précipité.

PRÉLÈVEMENT effectué après	TEMPÉRATURE de fusion du produit précipité par l'eau	TEMPÉRATURE du milieu réactionnel
1 h. 30	90°	20°
4 h.	90 à 120°	28°
4 h. 50	170°	29°
5 h.	175°	29° (maximum de température)
24 h.	220°	20°

Nous avons vérifié que le corps obtenu dans le quatrième prélèvement est constitué par de la diphénylènesulfonone. L'oxydation du sulfure de diphénylène se fait donc en deux phases nettement distinctes.

Ce procédé est le plus commode lorsqu'il s'agit de préparer de petites quantités de produit. On obtient, en effet, un produit très pur, parfaitement blanc, par essorage de la solution d'anhydride éthanoïque. Par hydrolyse ou évaporation du filtrat, nous récupérons de la diphénylènesulfone. Pour éviter d'abondantes projections, il est indispensable de verser le perhydrol dans une solution d'anhydride éthanoïque dont la température ne dépasse pas 20°.

c) La réaction est beaucoup plus lente si l'on remplace, dans la réaction précédente, l'anhydride éthanoïque par un mélange d'éthanoïque et d'anhydride éthanoïque et l'oxydation complète du sulfure de diphénylène en sulfone, en

présence d'éthanoïque, à une température voisine de 20°, exige une quinzaine de jours. Mais nous avons reconnu que la présence d'acide sulfurique augmente considérablement la vitesse de réaction et si nous ajoutons 9 gr. de perhydrol dans une solution contenant 6 gr. de sulfure de diphénylène et 3 gr. d'acide sulfurique dans 300 cm³ d'éthanoïque, l'oxydation est terminée en quelques heures.

IV. — Oxydation du sulfure de phényle.

Diphénylsulfone.

L'oxydation du sulfure de phényle, ou de la diphénylsulfinone est plus facile que celle du sulfure de diphénylène. Il suffit de dissoudre 15 gr. de sulfure de phényle ou de diphénylsulfinone dans 150 gr. d'éthanoïque et d'ajouter la quantité nécessaire de perhydrol (22 gr. ou 11 gr.). Après avoir abandonné le tout pendant une nuit, on précipite la sulfone par addition d'eau. Le produit est cristallisé dans l'éthanol, puis dans le benzène. Point de fusion : 128°.

V. — Oxydation du méthyl-4 phénylthiophényle.

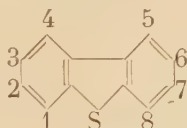
Méthyl-4 diphénylsulfone.

Nous avons suivi le mode opératoire décrit pour la préparation de la diphénylsulfone. Par cristallisations dans le benzène, dans l'alcool, nous obtenons un produit fusible à 126°,5.

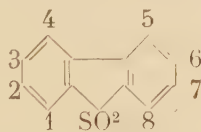
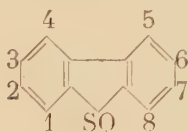
CHAPITRE III

CONSTITUTION DES DÉRIVÉS MONO ET BISUBSTITUÉS DU SULFURE DE DIPHÉNYLÈNE ET DES PRODUITS D'OXYDATION CORRESPONDANTS

A la suite des travaux que nous avons indiqués précédemment (p. 17), nous pouvons admettre pour le sulfure de diphenylène la formule suivante et nous adopterons le système de numération indiqué :



Des formules analogues, avec le même mode de numération seront utilisées pour représenter les produits d'oxydation : diphenylsulfinone et diphenylsulfone :

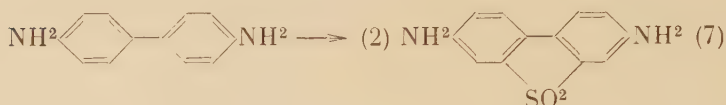


Nous allons indiquer brièvement les travaux relatifs aux dérivés du sulfure de diphenylène, de la diphenylsulfinone et de la diphenylsulfone.

GRIESS et DUISBERG (1) ont obtenu, par action de l'oléum sur la benzidine un corps qu'il appelèrent benzidine

(1) GRIESS et DUISBERG, *Ber. deutsch. Chem. Ges.*, 1889, t. 22, p. 2467.

sulfone et qui répond à la constitution suivante : diamino-2-7 diphénylsulfone :



MM. COURTOT et CHANG CHAO LIN ont appliqué la réaction de GRIESS et DUISBERG au dibromo-4 4' diphényle et ont obtenu la dibromo-2-7 diphénylsulfone (1).

L'étude de la constitution de ce produit a été reprise et confirmée par MM. COURTOT et ÉVAIN et la benzidine sulfone a été utilisée par ces auteurs, comme matière première pour la préparation de plusieurs dérivés substitués en 2-7 de la diphénylsulfone (2).

D'autre part, les propriétés chimiques et physiques du diphénylsulfure ont été pendant longtemps fort mal connues. De 1870 à 1926, on ne trouve que quelques publications relatives à ce corps. M. COURTOT et plusieurs de ses élèves ont étudié systématiquement la nitration, la bromuration, la chloruration, la sulfonation du sulfure de diphénylène et par oxydation ont obtenu des dérivés de la diphénylsulfinone et de la diphénylsulfone mono et bisubstitués (3). Les dérivés ainsi obtenus sont nettement différents de ceux préparés à partir de la benzidine-sulfone. Pour ne citer qu'un exemple : la benzidine-sulfone se présente sous forme de petits cristaux jaunes fusibles à 327°, alors que la diamino-diphénylsulfone fraîchement préparée (4) est un corps parfaitement blanc fusible

(1) COURTOT et CHANG CHAO LIN, *Bull. Soc. Chim. France*, 1931, t. 49, p. 1047.

(2) COURTOT et ÉVAIN, *Bull. Soc. Chim. France*, 1931, t. 49, p. 1555.

(3) COURTOT et POMONIS, *C. R.*, 1926, t. 182, p. 893.

COURTOT, TCHANG HAN LIANG et NICOLAS, *C. R.*, 1928, t. 186, p. 1264.

COURTOT et KELNER, *C. R.*, 1934, t. 198, p. 2003.

COURTOT et BENAÏM : Expériences inédites.

(4) COURTOT et POMONIS, *C. R.*, 1926, t. 182, p. 893.

à 324° (les points de fusion des dérivés acétylés et benzoylés sont nettement différents).

Pour établir nos formules de constitution, nous envisagerons successivement les points suivants :

a) Existence, dans le sulfure de diphénylène, de positions privilégiées de substitution;

b) Les substituants se placent symétriquement par rapport à la liaison diphénylique;

c) Les substituants se placent en méta de la liaison diphénylique. Les positions possibles sont :

Dérivé monosubstitué : 1 ou 3.

Dérivé bisubstitué : 1-8 ou 3-6.

d) Les substituants se trouvent en para par rapport à l'atome de soufre. D'où la constitution :

dérivés mono substitués : 3 dérivés disubstitués : 3-6.

Cette démonstration apparemment simple à établir nous a conduit à de nombreuses expériences. Mais comme nous le verrons en étudiant la partie expérimentale, nous avons obtenu des dérivés du diphénylène et cette série est encore mal connue.

MM. COURTOT, CHIFFERT et FRENKIEL (1) ont tenté de démontrer les formules de constitution par cyclisation des dérivés mono et bisubstitués de la diphénylsulfinone, mais la réaction de SCHOENBERG ne s'applique pas à ces corps.

I. — Les substituants occupent les mêmes positions.

MM. COURTOT et NICOLAS (2) ont appliqué la réaction de Sandmeyer aux dérivés aminés obtenus par réduction des mononitro et dinitro sulfure de diphénylène et les produits ainsi obtenus se sont montrés identiques à ceux préparés par bromuration (2) et chloruration (3) directes.

(1) CHIFFERT, *Thèse d'Université, Nancy*, 1932.

FRENKIEL, *Thèse d'Université, Nancy*, 1935.

(2) COURTOT, TCHANG HAN LIANG et NICOLAS, *C. R.*, 1928, t. 186, p. 1264.

(3) COURTOT et BENAÏM : Expériences inédites.

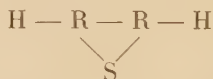
D'autre part, par action de l'ammoniaque sous pression, en présence de chlorure cuivreux, sur les dérivés, mono et dihalogénés, MM. COURTOT, TCHANG HAN LIANG et BENAÏM ont obtenu des amines identiques à celles provenant de la réduction des dérivés nitrés. Il en résulte que les groupements NO^2 , Cl, Br occupent les mêmes positions.

Le thiol obtenu à partir de l'amino sulfure de diphénylène est identique à celui dérivé du sulfure de diphénylène monosulfonique (1).

Le sulfure de diphénylène possède donc bien des positions privilégiées de substitutions.

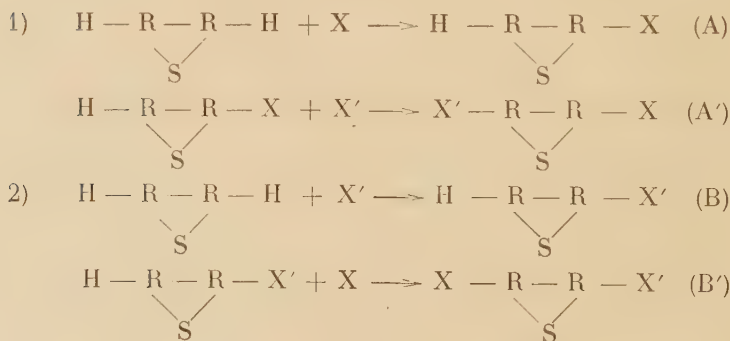
II. — Les substituants se placent symétriquement par rapport à l'atome de soufre.

Dans le sulfure de diphénylène, les deux noyaux hexagonaux sont semblablement placés par rapport à l'atome de soufre. Pour simplifier représentons une telle molécule par la notation abrégée



et soient X et X' deux substituants différents.

Effectuons les deux séries d'opérations suivantes :



(1) COURTOT et KELNER, *C. R.*, 1934, t. 193, p. 2003.

Comme nous l'avons dit précédemment, les substituants X et X' occupent dans les corps (A) et (B) les mêmes positions, et si les deux produits (A') et (B') sont identiques, nécessairement les substitutions sont placées symétriquement par rapport à l'atome de soufre.

La démonstration a été effectuée avec les dérivés nitro-bromé et nitro-sulfonique. Dans les deux cas, les corps (A') et (B'), ainsi que leurs dérivés correspondants, se sont révélés identiques (1).

III. — Les substituants se placent en méta de la liaison diphenylique.

WEISSGERBER et KRÜBER (2) ont montré que par action de la soude sur la diphenylsulfone, il y a ouverture du cycle pentagonal et formation de l'hydroxy-2 diphenyle. Nous avons là une possibilité de passer de la série du sulfure de diphenylène à la série du diphenyle et nous avons pensé appliquer cette réaction à des diphenylsulfones substituées.

Comme ces fusions alcalines exigent, en général, des conditions expérimentales très serrées, nous avons repris le travail de WEISSGERBER et KRÜBER et nous avons constaté qu'en réalité l'opération s'effectue en deux phases avec formation intermédiaire de l'acide diphenylsulfonique-2.



Il est avantageux de s'arrêter au terme intermédiaire car d'une part la fusion alcaline s'effectue à une température plus basse et d'autre part les acides sulfoniques sont

(1) COURTOT et KELNER, *C. R.*, 1934, t. 198, p. 2003.

(2) WEISSGERBER et KRÜBER, *Ber. deutsch. Chem. Ges.*, 1920, t. 53, p. 1566.

des corps stables, faciles à caractériser alors que les phénols s'oxydent parfois assez rapidement.

Action de la soude sur la diphénylsulfone.

Vers 180°, nous fondons, dans un creuset de nickel, 40 gr. de soude caustique additionnée de 8 gr. d'eau. Cette température atteinte, nous versons par petites portions 12 gr. de diphénylsulfone et tout en agitant nous élevons lentement la température vers 260°. Après avoir maintenu l'ensemble pendant quelques minutes à cette température, nous coulons la masse sur une plaque de porcelaine et nous dissolvons le produit de réaction dans le minimum d'eau chaude. Après filtration à chaud et refroidissement, le diphénylsulfonate de soude se dépose sous forme d'une masse grisâtre.

Pour l'obtenir parfaitement blanc, il suffit de dissoudre cette masse dans une solution chaude et saturée de chlorure de sodium et d'essorer la solution refroidie. Après séchage, nous dissolvons le diphénylsulfonate de soude dans l'éthanol, nous obtenons ainsi un produit exempt de chlorure de sodium. Rendement 80 %.

Analyse du diphénylsulfonate de sodium.

Dosage de S : — S. P. : 0,1995; SO^4Ba : 0,1842; S trouvé : 12,6; S calculé pour $\text{C}^{12}\text{H}^8\text{O}^3\text{SNa}$: 12,5.

Pour caractériser cet acide, nous avons préparé le chlorosulfonyl et la sulfamide correspondants.

Chloro-sulfonyl-2 diphényle. — On mélange intimement 15 gr. de sel de sodium bien séché avec 25 gr. de pentachlorure de phosphore. On chauffe pendant une heure vers 90°, puis on verse la masse refroidie dans un béccher contenant de la glace. On essore, lave à l'eau froide jusqu'à élimination des acides minéraux et on sèche.

Après cristallisations dans l'éther de pétrole (70°-80°) nous stabilisons le point de fusion à 103°.

Analyses du chlorosulfonyl-2 diphényle.

Dosage de Cl : S. P. : 0,2122; AgCl : 0,1216; Cl trouvé : 14,1; Cl calculé : 14,0.

Dosage de S : S. P. : 0,1950; SO⁴Ba : 0,1830; S trouvé : 12,9; S calculé : 12,7.

Sulfamide.

On fait réagir, pendant quatre heures, vers 120°, en tube scellé 3 gr. de chlorosulfonyl finement pulvérisé avec 15 cm³ de la solution commerciale d'ammoniaque.

La purification de la sulfamide se fait par cristallisations dans le toluène.

Point de fusion : 120°5.

Analyses.

Dosage de S : S. P. : 0,2130; SO⁴Ba : 0,2164; S trouvé : 13,9; S calculé pour C¹²H¹²O²NS : 13,8.

Dosage d'azote : S. P. : 0,1959; Volume d'azote : 9^{cc} à 15°; pression 750 mm. à 15°; N trouvé : 5,8; N calculé : 6,0.

Ouverture de la dibromodiphénylènesulfone (1).

Précisons qu'il s'agit de la dibromodiphénylènesulfone obtenue par oxydation du dibromo sulfure de diphénylène de bromuration directe du sulfure de diphénylène (point de fusion 361°).

Nous avons essayé l'action de la soude sur la diamino diphénylènesulfone, préparée suivant les indications de MM. COURTOT et TCHANG HAN LIANG, mais après de multiples essais, la fusion alcaline s'est révélée très délicate et les résultats étaient trop inconstants pour servir de

(1) COURTOT et CHAIX, *C. R.*, 1931, t. 192, p. 1667.

Ouverture de la dibromo-2-7-diphénylènesulfone. — Voir travaux de MM. COURTOT et EVAIN, *Bull. Soc. Chim. France*, 1931, t. 49, p. 1555.

bases à une démonstration de formule, aussi avons-nous opéré sur un dérivé dibromé.

Pour obtenir un chauffage régulier et facile à régler, nous avons utilisé un four électrique constitué de la façon suivante : sur la paroi extérieure d'un creuset en acier nous plaçons plusieurs épaisseurs de papier d'amiante et sur cet isolant, nous disposons l'enroulement chauffant et l'ensemble est fortement calorifugé. Pour nous permettre d'obtenir une élévation rapide de la température, l'enroulement doit être peu résistant (dimensions du creuset : diamètre extérieur 70 mm., profondeur : 70 mm., épaisseur de la paroi : 5 mm., résistance pour 110 volts : 45 ohms) (1). De plus à l'intérieur de ce creuset, nous plaçons un alliage fusible vers 100°.

Nous fondons 40 gr. de soude caustique additionnés de 8 gr. d'eau. Vers 180°, nous ajoutons par petites portions 12 gr. de diphénylsulfone et nous élevons lentement la température jusqu'à ce que la masse se fluidifie et prenne une coloration jaune clair. L'apparition de cette coloration (vers 205°-210°) indique la fin de la réaction et avec de l'habitude, on arrête l'opération au moment voulu. Nous versons la masse fondue sur une plaque de porcelaine. Nous reprenons le produit de réaction par un peu d'eau, puis nous acidifions par de l'acide chlorhydrique et nous essorons. Sur le filtre, nous avons du chlorure de sodium, du dibromo diphénylsulfonate de soude, de la dibromodiphénylsulfone non attaquée. Nous traitons cette partie ainsi obtenue, successivement par de petites quantités d'eau bouillante; dans ces solutions saturées de chlorure de sodium, le dibromo diphénylsulfonate de soude précipite par refroidissement. Ce sel

(1) Nous avons également utilisé ce dispositif de chauffage électrique pour les distillations sous vide, nous évitons ainsi la surchauffe et la vitesse de distillation se règle facilement.

est soluble dans l'eau et dans l'éthanol, ce dernier solvant nous permet d'obtenir un produit exempt de chlorure de sodium.

Analyses sur produit séché, sous vide, à l'étuve :

a) *Dosage de C. et H* : S. P. : 0,2051 ; CO^2 : 0,2639 ; H^2O : 0,0317 ; C trouvé : 35,1 ; H trouvé : 1,7 ; C calculé pour $\text{C}^{12}\text{H}^7\text{Br}^2\text{O}^3\text{SNa}$: 34,8 ; H calculé : 1,7.

b) *Dosage de Br* : S. P. : 0,1779 ; Ag Br : 0,1612 ; Br trouvé : 38,6 ; Br calculé : 38,6.

c) *Dosage de S* : S. P. : 0,1958 ; SO^4Ba : 0,1070 ; S trouvé : 7,5 ; S calculé : 7,7.

Dibromochlorosulfonyl-2 diphényle.

Le mode opératoire est le même que pour le chlorosulfonyl-2 diphényle.

La purification s'effectue par cristallisations dans l'éther de pétrole 70°-80°. Point de fusion : 93°5-94°.

Dosage d'halogènes : S. P. : 0,2050 ; halogénures d'argent : 0,3610 ; halogènes trouvés : 47,9 ; halogènes calculés pour $\text{C}^{12}\text{H}^7\text{Br}^2\text{O}^3\text{SCl}$: 47,6.

Dibromodiphénylsulfamide-2.

La préparation a été faite suivant les indications données pour la *diphényl-sulfamide-2*. Le produit trop soluble dans le benzène a été cristallisé dans le mélange : 4 parties de benzène et une partie d'éther de pétrole. Point de fusion 151°-152°.

Analyses sur produit séché à 100° :

Dosage de soufre : S. P. : 0,1871 ; SO^4Ba : 0,1158 ; S trouvé : 8,5 ; S calculé pour $\text{C}^{12}\text{H}^9\text{O}^2\text{Br}^2\text{NS}$: 8,2.

Dosage d'azote : S. P. : 0,1821 ; volume d'azote : 5^{cm}³ 5 à 15° ; pression : 736 à 12° ; N trouvé : 3,5 ; N calculé : 3,6.

Dosage de brome : S. P. : 0,1764 ; BrAg : 0,1702 ; Br trouvé : 41,1 ; Br calculé : 40,9.

Constitution de l'acide dibromodiphénylesulfonique.

D'après son mode de formation, le groupement SO^3H est en 2, d'autre part, les atomes de brome sont dans des noyaux différents et placés symétriquement par rapport à la liaison diphénylique (1).

Pour établir la position des atomes d'halogènes par rapport à la liaison diphénylique, nous avons éliminé le groupement SO^3H afin d'obtenir un dibromo-diphényle et nous avons opéré comme suit :

Nous chauffons, pendant vingt-quatre heures, en tube scellé, à 200° - 210° , 3 gr. de dibromodiphénylesulfonate de sodium avec 10 cm^3 d'acide bromhydrique concentré et nous observons la formation d'une huile noirâtre. La solution alcalinisée est extraite au benzène. Par concentration du solvant, nous obtenons une huile qui cristallise lentement. La purification dans l'éthanol, nous donne un produit fusible à $52^{\circ}5$, 53° . D'après ULLMANN (2), le dibromo-3-3' diphényle fond à 53° .

Dosage de C et H : S. P. : 0,1933; CO^2 : 0,5260; H^2O : 0,0371; C trouvé : 46,0; H trouvé : 2,2; C calculé pour $\text{C}^{12}\text{H}^8\text{Br}^2$: 46,1; H calculé : 2,6.

Dosage de Br : S. P. : 0,1580; BrAg : 0,1890; Br trouvé : 50,9; Br calculé : 51,2.

Pour vérifier la constitution du dibromodiphényle ainsi préparé, nous l'avons transformé en diaminodiphényle. Nous chauffons en tube scellé, pendant dix heures vers 250° , 4 gr. de dibromodiphényle avec 25 cm^3 d'ammoniaque à 22 % et 2 gr. de chlorure cuivreux. Après ouverture du tube, nous essorons et reprenons la partie insoluble par de l'acide chlorhydrique dilué. Dans le filtrat par addition de soude, nous précipitons l'amine et l'hydrate de cuivre et nous extrayons l'amine à l'oxyde d'éthyle.

(1) Voir page 46.

(2) ULLMANN, *Ann.*, 1904, t. 332, p. 57.

Le dérivé acétylé cristallisé dans l'alcool à 50 % fond à 257,5-258°.

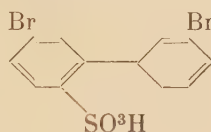
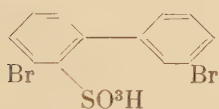
Analyses du diacétyl diaminodiphényle :

Dosage d'azote : S. P. : 0,1100; volume d'azote : 10^{cm}³ 4 à 14°; pression : 731 à 15°; N trouvé : 10,6; N calculé : 10,4.

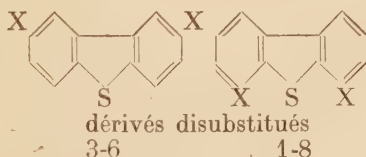
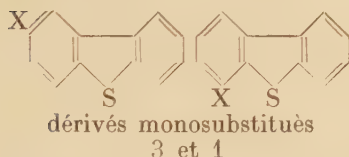
Dosage de C et H : S. P. : 0,1108; CO² : 0,2902; H²O : 0,0607; C trouvé : 71,4; H trouvé : 6,1 ; C calculé : 71,6; H calculé : 6,0.

Point de fusion du diacétyldiamino-3-3' diphényle : 257° (1).

Les deux atomes de brome se trouvent en méta par rapport à la liaison diphenylique et l'acide dibromodiphénylsulfonique-2 a une des deux constitutions suivantes :



Les dérivés du diphenylène-sulfure répondront à une des formules :



Les acides sulfoniques du diphenyle étaient assez mal connus, M. COURTOT et plusieurs de ses collaborateurs ont décrit de nombreux acides diphenylsulfoniques (2) (3) (4).

Nous avons pensé établir la constitution de cet acide

(1) BRUNNER et WITT, *Ber. dtsh. Chem. Ges.*, 1887, t. 20, p. 1028.

(2) COURTOT et CHANG CHAO LIN, *Bull. Soc. Chim. France*, 1931, t. 49, p. 1047.

(3) COURTOT et EVAIN, *Bull. Soc. Chim. France*, 1931, t. 49, p. 1555.

(4) KELNER, *Thèse d'Université, Nancy*, 1934.

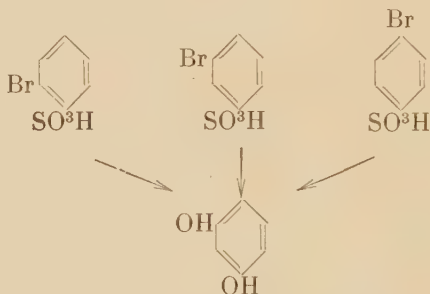
dibromodiphénylsulfonique-2 par oxydation, mais les résultats ne se sont pas montrés suffisamment nets.

MM. COURTOT, EVAÏN et KELNER (1) (2) ont étudié la fusion alcaline des dihalogéno-4-4' diphénylsulfones, de la dichloro-3-6 diphénylsulfone, des bromo, chloro et sulfo-3 diphénylsulfones. Il résulte de ces travaux que nous devons examiner deux cas différents (3) :

a) Les dérivés monosubstitués conduisent à une hydroxydiphénylsulfone;

b) Pour les dérivés bisubstitués, il y a ouverture du cycle pentagonal et l'on obtient principalement un acide diphénylsulfonique-2.

La fusion alcaline des 3 acides isomères ortho méta et para bromo benzènesulfoniques peut donner naissance au dihydroxy-1-3 benzène (4).



Une telle transposition est-elle possible dans notre cas? Pour répondre à cette objection, nous avons préparé, à partir du dibromo chlorosulfonyl-2 diphényle (fusible à 94°) la dibromodiphénylsulfone point de départ, le mode opératoire sera décrit page 66. D'autre part, faisons remarquer que nous avons établi avec soin, avant et après

(1) COURTOT et EVAÏN, *Bull. Soc. Chim. France*, 1931, t. 49, p. 1555.

COURTOT, *C. R.*, 1934, t. 198, p. 2260.

(2) KELNER, *Thèse Université, Nancy*, 1934.

(3) COURTOT, *C. R.*, 1934, t. 198, p. 2262.

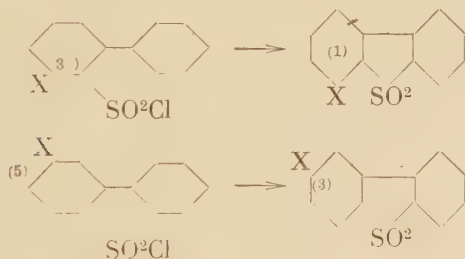
(4) LIMPRICHT, *Ber. dtsh. Chem. Ges.*, 1874, t. 7, p. 1352.

FRY, *J. Am. Chem. Soc.*, 1915, t. 37, p. 855.

fusion, la symétrie des deux substituants par rapport à la liaison diphenylique. De plus, comme nous le verrons dans l'étude suivante, la transposition ne pourrait vraisemblablement s'établir qu'entre les positions 1 et 3.

IV. — Les substituants se trouvent en para par rapport à l'atome de soufre (1).

Comme nous avons établi la symétrie des substitutions, il nous suffit maintenant de démontrer la place d'un seul groupement et de préparer une diphenylsulfone substituée en 1 ou 3. La cyclisation du chlorosulfonyl-2 diphenyle, en présence de chlorure d'aluminium anhydre, conduit à la diphenylsulfone (2). Si nous étendons cette réaction à un chlorosulfonyl-2 diphenyle substitué en 3 ou en 5, nous obtiendrons la sulfone correspondante avec groupement en 1 ou 3 et nous la comparerons aux produits dont nous voulons établir la constitution.



Signalons que par action de l'oléum sur les dibromo-4-4' (3) et diamino-4-4' diphenyle (4), nous pouvons obtenir respectivement les dibromo-2-7 et diamino-2-7 diphenylsulfones. De même MM. COURTOT et GEOFFROY ont montré que divers diphenyl-2 oïques substitués, par

(1) COURTOT, *C. R.*, 1934, t. 198, p. 2260.

CHAIX et DE ROCHEBOÛET, *Bull. Soc. Chim. France*, 1935 (5), t. 2, p. 273.

(2) CHAIX, *Bull. Soc. Chim. France*, 1933, t. 53, p. 700.

(3) COURTOT et CHANG CHAO LIN, *Bull. Soc. Chim. France*, 1931, t. 29, p. 1047.

(4) GRIESS et DUISBERG, *Ber. dtsch. Chem. Ges.*, 1889, t. 22, p. 2467 — EVAIN, Thèse ingénieur-docteur, 1933, Nancy.

simple chauffage avec de l'acide sulfurique donnent naissance à des fluorénones substituées (1).

Préparation des acides diphényl-sulfonique-2 et bromo-5 diphényl-sulfonique-2.

Les acides sulfoniques peuvent en général s'obtenir à partir des amines correspondantes, il faut préparer intermédiairement soit le thiol, soit l'acide sulfinique, l'oxydation de ces deux produits conduit à l'acide sulfonique. Envisageons, d'un point de vue général, la formation des acides sulfoniques suivant ces deux méthodes :

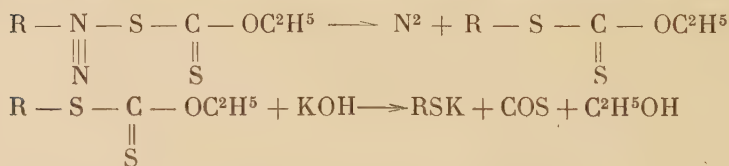
a) *Formation à partir d'un thiol.*

LEUCKART a indiqué la préparation des thiols par action des xanthogénates alcalins sur les sels de diazonium (2).

D'après BOURGEOIS, l'éther diazo-xanthogénique aurait la formule (3) :



Cet éther se décomposerait par la chaleur (parfois même avec explosion) pour donner l'éther xanthogénique :



b) *Formation à partir des acides sulfiniques :*

GATTERMANN a indiqué le mode de préparation des acides sulfiniques à partir des amines. Grâce à l'action de l'anhydride sulfureux, on transforme le chlorhydrate ou le sulfate de diazonium en sulfite.



(1) COURTOT et GEOFFROY, *C. R.*, 1925, t. 180, p. 1665.

(2) LEUCKART, *J. prakt. Chem.*, 1890 [2], t. 41, p. 179.

(3) BOURGEOIS, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1889, t. 18, p. 446.

Par l'action réductrice de la poudre de cuivre, il y a formation de sulfinite de diazonium :



Les rendements sont très variables. GATTERMANN a préparé l'acide benzènesulfinique avec un rendement de 90 %, alors que l'acide chloro-4 benzènesulfinique ne s'obtient qu'avec un rendement de l'ordre de 20 % (1). D'après TRÖGER et HILLE (2) la préparation de l'acide méta toluènesulfinique ne se ferait qu'avec un faible rendement. MM. COURTOT et FRENKIEL (3) en reprenant cette réaction ont obtenu par contre un rendement de 90 %. MM. COURTOT et DE ROCHEBOUËT ont préparé parallèlement les acides chloro-3 et bromo-3 diphénylsulfinique-2, le dérivé bromé s'obtient plus difficilement que le dérivé chloré. D'autre part, il peut y avoir formation du carbure par suite de l'action réductrice de l'anhydride sulfureux. Ainsi, dans la préparation de l'acide bromo-3 diphénylsulfinique-2, on isole du bromo-3 diphényle (4).

Pour obtenir les acides sulfoniques nécessaires à cette étude, nous avons préparé l'amino-2 diphényle et l'amino-2 bromo-5 diphényle. Pour obtenir l'amino-2 diphényle, DE CRAUW effectue la suite des opérations suivantes (5).

1° Oxydation du fluorène en fluorènone;

2° Action de la soude sur la fluorènone et obtention du diphényloïque-2;

3° Transformation de l'acide en chlorure d'acide, puis en amide;

(1) GATTERMANN, *Ber. dtsch. Chem. Ges.*, 1899, t. 32 [1], p. 1136.

(2) TRÖGER et HILLE, *J. prakt. Chem.*, 1905, t. 71, p. 207.

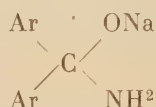
(3) FRENKIEL, *Thèse de doctorat, Université de Nancy* 1935.

(4) COURTOT et DE ROCHEBOUËT : Expériences inédites.

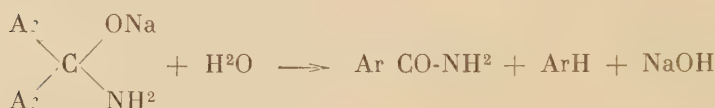
(5) DE CRAUW, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1931, t. 50, p. 776.

4^o Obtention de l'amino-2 diphenyle par application de la réaction d'Hoffmann à la diphenylamide-2.

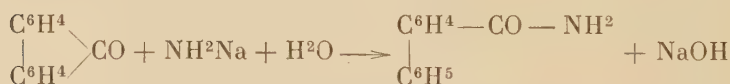
Mais il est possible de simplifier notablement ce mode opératoire et d'améliorer les rendements. En particulier, par action de l'amidure de sodium sur les cétones aromatiques Ar-CO-Ar , HALLER et BAUER (1) ont obtenu l'amide ArCONH^2 et le carbure ArH . Ces auteurs ont isolé un composé du type :



Si l'on traite ce produit par de l'eau, on a vraisemblablement la réaction :



Dans le cas de composés contenant un noyau pentacarboné, il y a ouverture du cycle et formation d'amide. La fluorènone donnera ainsi naissance à de la diphenylamide-2.



Cette amide étant difficilement saponifiable n'est pas souillée par de l'acide et la formation d'amide est, dans ce cas, quantitative. Par contre, en passant par l'intermédiaire du diphenyloïque-2, DE CRAUW n'obtient l'amide qu'avec un rendement de 25 %.

Nous allons décrire avec plus de détails, les différents modes opératoires.

(1) HALLER et BAUER, *C. R.*, 1908, t. 147, p. 824.

Préparation de la fluorénone.

L'oxydation du fluorène, suivant les indications de GRAEBE et RATEANU (1) conduit facilement à la fluorénone.

Nous portons à l'ébullition pendant quatre heures un mélange de 200 gr. de fluorène, 600 gr. de bichromate de soude et 850 gr. d'éthanoïque. Au début la réaction est assez vive, aussi faut-il chauffer modérément. De plus, il est indispensable d'agiter énergiquement le milieu. On verse le contenu du ballon dans de l'eau froide et on essore. La fluorénone est ensuite distillée sous vide. Si l'on désire un produit très pur, on la fait cristalliser à plusieurs reprises dans l'éthanol, puis dans un mélange de benzène et d'éther de pétrole 60°-70°. Le rendement est de l'ordre de 80 %. Le fluorène commercial contenant du phénanthrène (2), dans les résidus de cristallisations, nous retrouvons de la phénanthrène-quinone.

Préparation de la diphénylamide-2.

Nous chauffons à l'ébullition pendant deux heures, 220 gr. de fluorénone pure, en solution dans un litre de toluène, avec 70 gr. d'amidure de sodium pulvérisé. Il se produit un abondant précipité et dans quelques cas la masse s'est colorée en bleu (3). La réaction terminée, nous ajoutons goutte à goutte, à froid, 50 gr. d'eau. Comme la réaction d'HOFFMANN ne donne de bons rendements qu'avec un produit pur, l'amide est cristallisée dans l'éthanol (point de fusion : 177°).

Préparation de l'amino-2 diphényle.

L'amide est transformée en amine suivant les indications

(1) GRAEBE et RATEANU, *Ann.*, 1894, t. 279, p. 258.

(2) GEOFFROY, *Thèse doctorat, Nancy*, 1925.

(3) HALLER et BAUER (*C. R.*, 1908, t. 147, p. 824) attribuent cette coloration à la présence de sodium dans l'amidure.

ci-dessous : 50 gr. d'amide, bien cristallisée et séchée, sont broyés et passés au tamis 120, puis empâtés avec 300 gr. d'eau. On prépare d'autre part, une solution fraîche d'hypobromite de soude en dissolvant 70 gr. de brome dans 140 gr. de soude caustique et 800 gr. d'eau. On ajoute par petites portions la solution d'hypobromite dans la suspension d'amide, la température s'élève alors vers 45°. Après avoir laissé reposer pendant deux heures, on soumet le tout à un entraînement à la vapeur d'eau. L'entraînement étant assez long (4 gr. environ de produit entraîné par litre d'eau), il est indispensable d'utiliser une chaudière de grande capacité.

L'amine est ensuite extraite au trichlorométhane. DE CRAUW indique un rendement de 60 %, mais nous avons obtenu 80 % à 90 %.

La purification s'est effectuée sur le dérivé acétylé fusible à 121°.

Préparation de l'amino-2 bromo-5 diphenyle.

Ce corps a été préparé par SCARBOROUGH et WATERS (1). Il suffit de faire réagir pendant vingt-quatre heures une solution à 10 % de brome dans l'éthanolique sur l'acétylamino-2 diphenyle, préalablement dissous dans le même solvant (50 gr. de dérivé acétylé dans 500 gr. d'éthanolique). Par concentration sous vide, ou par addition d'eau, l'acétylamino-2 bromo-5 diphenyle précipite. Pour obtenir le chlorhydrate, on chauffe pendant deux heures, à l'ébullition, le dérivé acétylé avec une solution concentrée d'acide chlorhydrique. Par refroidissement, le chlorhydrate précipite.

Ce produit peut être purifié par cristallisations dans l'eau légèrement acide.

(1) SCARBOROUGH et WATERS, *J. Chem. Soc.*, 1927, p. 96.

Préparation de l'acide diphénylsulfonique-2.

Nous dissolvons 10 gr. de chlorhydrate d'amino-2 diphényle dans le minimum d'eau chaude légèrement chlorhydrique. Pour obtenir des cristaux se diazotant facilement, nous devons verser rapidement la solution sur de la glace additionnée de 20 cm³ d'acide chlorhydrique concentré. Nous ajoutons ensuite, tout en suivant la réaction au papier iodo-amidoné, 3 gr. 5 de nitrite de soude en solution. Nous filtrons la liqueur de diazo et dans le filtrat nous faisons passer bulle à bulle de l'anhydride sulfureux, jusqu'à ce que nous constatons une augmentation de poids de 10 gr. Puis nous versons le tout dans une suspension fraîchement préparée de 30 gr. de poudre de cuivre et nous filtrons. Dans le filtrat, nous extrayons l'acide sulfonique par du benzène et les extractions benzéniques sont lavées avec une lessive de soude à 5 %. La partie insoluble est traitée également par une solution de soude. Puis nous versons ces liqueurs alcalines dans une solution concentrée et froide de permanganate de potassium, le léger excès d'oxydant est ensuite détruit par addition ménagée d'éthanol. Nous éliminons le précipité de bioxyde de manganèse par filtration, puis le filtrat est concentré sous vide et par cristallisations fractionnées, nous isolons le diphénylsulfate de soude.

La préparation du chlorosulfonyl s'est faite suivant le mode opératoire décrit page 48 et nous avons obtenu un produit identique à celui déjà préparé lors de la fusion alcaline de la diphénylène-sulfone.

Préparation de l'acide bromo-5 diphénylsulfonique-2 par oxydation du thiol correspondant.

La préparation du diazo s'effectue d'après les indications précédentes (10 gr. de chlorhydrate d'amine, 10 cm³ d'acide chlorhydrique concentré, 2 gr. 3 de nitrite de soude en solution).

La liqueur filtrée de diazo est versée avec précautions dans une solution chauffée vers 40° contenant 10 gr. de xanthogénate de sodium dissous dans le minimum d'eau. L'éther xanthogénique se rassemble sous forme d'huile au fond du bécber. Nous décantons l'huile, puis nous la décomposons par 10 gr. de potasse en solution alcoolique. Nous étendons cette solution avec de l'eau, nous l'acidifions par de l'acide sulfurique dilué, puis nous extrayons le thiophénol par l'oxyde d'éthyle purifié. Ce solvant est ensuite agité avec une lessive de soude à 5 %, cette lessive alcaline, contenant le thiophénate de sodium est versée dans une solution concentrée et froide de permanganate de potasse. Ces dernières opérations doivent s'effectuer aussi rapidement que possible pour éviter l'oxydation du thiophénol en disulfure. Nous éliminons l'excès de permanganate par addition d'éthanol. Par concentration de la solution aqueuse, nous faisons cristalliser le bromo-5 diphénylsulfonate de sodium-2. (Rendement calculé à partir du chlorhydrate : 25 %.)

Nous n'avons pas isolé le bromo-5 diphénylthiol-2, mais nous l'avons cependant caractérisé par son disulfure fusible à 159°. Ce produit se forme facilement; il suffit d'abandonner à l'air une solution de bromo-5 diphénylthiol-2 dans l'oxyde d'éthyle; la transformation en disulfure est encore plus rapide en milieu alcalin.

On a la réaction



Dosage du soufre du disulfure : Subst. : 0,02384; SO⁴Ba : 0,02113; S trouvé : 12,2; S calculé pour C²⁴H¹⁶Br²S² : 12,1.

Préparation de l'acide bromo-5 diphénylsulfonique-2 par oxydation de l'acide sulfinique correspondant.

Le diazo a été préparé comme nous l'avons indiqué

précédemment et ensuite nous avons suivi les indications données dans la préparation de l'acide diphénylsulfonique-2.

Le bromo-diphénylsulfonate de sodium se présente sous l'aspect de petites tablettes brillantes solubles dans l'alcool amylique. Le rendement en sel de sodium, calculé à partir du chlorhydrate d'amine est de l'ordre de 70 %. Une étude plus détaillée de cette réaction a été faite par MM. COURTOT et DE ROCHEBOUËT et ces auteurs ont mis en évidence la formation de bromo-3 diphényle.

Le chlorure d'acide est préparé par chauffage, pendant une demi-heure à 90°, du sulfonate de sodium soigneusement desséché avec un excès de pentachlorure de phosphore. La masse est ensuite versée sur de l'eau glacée, filtrée, lavée à l'eau jusqu'à élimination d'acide, puis séchée. Par cristallisations dans la ligroïne 50°-60°, nous stabilisons le point de fusion à 118°-119° (corr.).

Analyses du bromo-5 chlorosulfonyl-2 diphényle.

a) *Dosage de S* : S. P. : 0,01975; SO^4Ba : 0,01413; S trouvé : 9,8; S calculé pour $\text{C}^{12}\text{H}^8\text{O}^2\text{ClBrS}$: 9,7.

b) *Dosage d'halogènes* : S. P. : 0,02304; $\text{ClAg} + \text{BrAg}$: 0,02313; Cl + Br trouvé : 35,0; Cl + Br calculé : 34,9.

Cyclisation des chlorosulfonyl-2 diphényles.

Cyclisation du chlorosulfonyl-2 diphényle.

Le chlorosulfonyl-2 diphényle, par la réaction de FRIEDEL et CRAFTS donne naissance à la diphénylène-sulfone (1).

Nous versons 3 gr. de chlorure d'aluminium anhydre et pulvérisé dans une solution contenant 5 gr. de chlorosulfonyl-2 diphényle dans 50 cm³ de sulfure de carbone. Nous laissons réagir une heure à froid et nous chauffons

(1) CHAIX, *Bull. Soc. Chim. France*, 4^e série, 1933, t. 53, p. 703.

ensuite à l'ébullition, la masse devient brune. Après une heure de chauffage, nous hydrolysons par de l'eau chlorhydrique et nous obtenons avec un rendement de 80 % la diphénylsulfone.

Cyclisation du bromo-5 chlorosulfonyl-2 diphényle.

1) Essai de cyclisation par le chlorure d'aluminium en présence de sulfure de carbone.

Nous avons tout d'abord opéré sensiblement comme dans le cas précédent.

Nous agitons une demi-heure à l'ébullition, 5 gr. de chlorure d'aluminium anhydre dans 50 cm³ de sulfure de carbone anhydre et nous ajoutons, vers 20°, par petites portions, 2 gr. de bromo-5 chlorosulfonyl-2 diphényle en solution dans 25 cm³ de sulfure de carbone. L'addition terminée, nous agitons encore une demi-heure à froid puis nous chauffons à l'ébullition pendant un quart d'heure et nous observons rapidement la formation d'un précipité brun foncé. Nous versons ensuite la masse sur de l'eau glacée additionnée d'acide chlorhydrique. Dans les conditions ainsi décrites, nous n'isolons qu'environ 0 gr. 1 d'un produit fusible à 263°, identique à la bromo-diphénylsulfone obtenue par MM. COURTOT et TCHANG HAN LIANG. Nous récupérons 0 gr. 4 de chlorosulfonyl n'ayant pas réagi et nous obtenons un produit insoluble dans l'éthanoïque bouillant, fondant vers 360°. Il nous a été impossible de purifier ce corps.

Les résultats obtenus ne sont pas suffisamment nets pour nous permettre d'affirmer la constitution des dérivés substitués du sulfure de diphénylène. Aussi avons-nous varié les conditions expérimentales, tout en utilisant le sulfure de carbone comme solvant, mais nous n'avons pas réussi à améliorer les rendements en bromodiphénylsulfone.

2) *Essai de cyclisation par le chlorure ferrique anhydre.*

Le chlorure ferrique a été utilisé dans un certain nombre de synthèses (1). Son action est moins énergique que celle du chlorure d'aluminium.

Nous dissolvons 3 gr. de chlorure ferrique anhydre dans 50 gr. d'oxyde d'éthyle anhydre et nous ajoutons goutte à goutte 2 gr. de bromo-5 chlorosulfonyl-2 diphényle en solution dans 20 gr. d'oxyde d'éthyle. Nous avons abandonné la masse réactionnelle à la température ordinaire et au bout de douze heures, nous avons effectué un prélèvement, aucune réaction ne s'était produite. Après quatre heures de chauffage à l'ébullition, nous avons récupéré le bromo-5 chlorosulfonyl-2 diphényle.

3) *Cyclisation au moyen du chlorure d'aluminium en présence de nitrobenzène.*

Le chlorure d'aluminium anhydre étant soluble dans le nitrobenzène, nous avons utilisé ce solvant et après plusieurs essais, nous nous sommes arrêtés à la technique suivante.

Nous dissolvons séparément 4 gr. de bromo-5 chlorosulfonyl-2 diphényle dans 75 gr. de nitrobenzène anhydre et 3 gr. de chlorure d'aluminium dans 120 gr. de ce solvant. Les deux solutions sont mélangées à froid et l'ensemble est chauffé pendant six heures à 65°-70°. Après ce laps de temps, la solution est agitée avec de l'eau chlorhydrique, puis lavée à l'eau. Par évaporation du nitrobenzène sous vide, nous obtenons un solide fusible vers 250°; par cristallisations dans le benzène, nous stabilisons le point de fusion à 263°. Rendement : 80 %.

(1) NENCKI, *Ber. dtsch. Chem. Ges.*, 1897, t. 30, p. 1766.

NENCKI et STÖBER, *Ber. dtsch. Chem. Ges.*, 1897, t. 30, p. 1768.

GUREWITSCH, *Ber. dtsch. Chem. Ges.*, 1899, t. 32, p. 2424.

NENCKI, *Ber. dtsch. Chem. Ges.*, 1899, t. 32, p. 2414.

WERTYPOROCH, *Ber. dtsch. Chem. Ges.*, 1933, t. 66, p. 1232.

Ce point de fusion n'est pas abaissé par mélange avec la bromodiphénylsulfone préparée par MM. COURTOT et TCHANG HAN LIANG.

Comme nous le montrerons dans l'étude des spectres d'absorption ultra-violet, les courbes d'absorption sont plus ou moins modifiées par la position de la substitution. La détermination des spectres d'absorption est un moyen précieux pour l'identification. Les spectres d'absorption, des deux substances, pris dans les mêmes conditions, se sont révélés identiques; nous sommes donc en mesure de conclure à l'identité des produits.

Analyses de la bromo-3-diphénylsulfone de cyclisation :

a) *Dosage de Br* : S. P. : 0,02052 gr.; BrAg : 0,01315 gr.; Br trouvé : 27,3; Br calculé pour $C^{12}H^7O^2BrS$: 27,1.

b) *Dosage de S* : S. P. : 0,01993 gr.; SO^4Ba : 0,01650 gr.
S trouvé : 11,2; S calculé : 10,9.

Le mode opératoire précédent (1), appliqué au chloro-5 diphénylsulfochlorure-2, conduit à un produit qui s'est montré identique à la chlorodiphénylsulfone préparée par MM. COURTOT et BENAÏM (2).

Cyclisation du dibromo chlorosulfonyl-2 diphenyle obtenu par fusion alcaline de la dibromo-diphénylsulfone (fus. 361°).

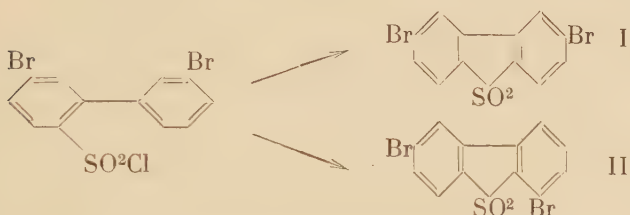
Pour nous assurer que lors de la fusion alcaline de la dibromo diphénylsulfone, il n'y a pas eu de transposition, nous avons cyclisé le chlorosulfonyl décrit à la page 51. Le mode opératoire utilisé est celui décrit au paragraphe précédent. Mais la réaction est plus lente et nous avons récupéré du dibromo-chlorosulfonyl-2 diphenyle. Le ren-

(1) Expériences faites par MM. COURTOT et DE ROCHEBOUËT.

(2) Expériences inédites.

dement en dibromo-diphénylène-sulfone est de l'ordre de 25 %. Ce produit est identique à celui utilisé pour la fusion.

Par cyclisation, nous sommes susceptibles d'obtenir les deux corps suivants :



Dans cette réaction, nous n'avons isolé que de la dibromo diphénylène-sulfone fusible à 361° , mais comme nous n'avons pu opérer que sur une petite quantité de chlorosulfonyl, nous ne pouvons pas affirmer la formation exclusive de dibromo 3-6 diphénylène-sulfone.

Conclusions.

Les résultats obtenus lors de la fusion alcaline de la dibromo diphénylène-sulfone fusible à 361° sont incompatibles avec les positions 2 et 2-7.

Autant que nos moyens d'investigation nous permettent de l'affirmer, nous devons considérer les substituants comme placés en 3 et 3-6

Pour situer l'état de la chimie de cette série, nous donnons la liste des dérivés obtenus à notre connaissance, (séries du diphénylène-sulfure, de la diphénylène-sulfinone, de la diphénylène-sulfone) avec points de fusion corrigés.

Dérivés 3 et 3-6.



A = S, SO ou SO²

1^o Série du diphenylsulfure :

Chloro-3 diphény- lènsulfure	(b) f. 114°	Dichloro-3-6 di- phénylènsulfure. (b) (d) f. 212°	
Bromo-3 diphény- lènsulfure	(a) (b)-f. 126°	Dibromo-3-6 di- phénylènsulfure. (a) f. 229°	
Iodo-3 diphénylèn- sulfure.	(b) f. 88°	Diiodo-3-6 diphé- nylènsulfure	(b) f. 220°
Nitro-3 diphénylèn- sulfure.	(c) f. 184°	Dinitro-3-6 diphé- nylènsulfure	(a) (c) f. 346°
Amino-3 diphény- lènsulfure	(c) f. 132°	Diamino-3-6 diphé- nylènsulfure	(a) (c) f. 200°
Dérivé acétylé	(a) (c) f. 181°	Dérivé diacétylé. (a) (c) f. 300°	
Dérivé benzoylé.	(c) f. 198°	Dérivé dibenzoylé (a) f. 304°	
Acide sulfonique-3.	(c) f. 173°	Acide disulfonique 3-6	(c)
Chlorosulfonyl	f. 141°	Dichlorosulfonyl	f. 199°
Sulfamide	f. 195°		
Hydroxy.	(b) f. 155°	Dihydroxy.	(b) f. 235°
Dérivé acétylé	(b) f. 177°	Dérivé diacétylé (b) f. 282°	
Acide carbonique-3 (b) f. 255°		Acide dicarboni- que-ε-6	(b) f. 320°
Acide monosulfini- que-3	(d) f. 121°		
Monothiol-3	(d) f. 81°	Bromo-3, nitro-6	(a) f. 264°
Dérivé éthylié.	(d) f. 93°	Bromo-3, amino-6	(a) f. 151°
Dérivé acétylé	(d) f. 122°	Dérivé acétylé	(a) f. 261°
Dérivé benzoylé.	(d) f. 116°	Dérivé benzoylé.	(a) f. 218°

2^o Série de la diphenylsulfonine :

Bromo-3.	(a) f. 172°	Diacétyldiamino 3-6	(a) f. 321°
------------------	-------------	-------------------------------	-------------

(a) COURTOT, NICOLAS, TCHANG HAN LIANG, *C. R.*, 1928, t. 186, p. 1624. TCHANG HAN LIANG, *Thèse doctorat, Université de Nancy* 1928.

(b) COURTOT, NICOLAS, TCHANG HAN LIANG, *C. R.*, 1928, t. 186, p. 1624. NICOLAS, *Thèse doctorat, Université de Nancy* 1928.

(c) COURTOT et POMONIS, *C. R.*, 1926, t. 182, p. 893.

POMONIS, *Thèse doctorat, Université de Nancy* 1926.

(d) COURTOT et KELNER, *C. R.*, 1934, t. 198, p. 2003.

KELNER, *Thèse doctorat, Université de Nancy* 1934.

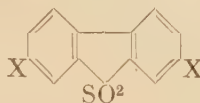
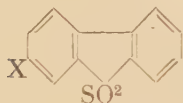
3^o Série de la diphénylène-sulfone :

Bromo-3	(a) f. 267°	Dibromo-3-6	(a) f. 361°
Chloro-3	(d) f. 249°	Dichloro-3-6	(d) f. 342°
Amino-3	(a) f. 280°	Diamino-3-6	(a) f. 324°
Dérivé acétylé	f. 265°	Dérivé diacétylé (a) (c) f. 351°	
Dérivé benzoylé	f. 220°	Dérivé dibenzoylé (a) f. 346°	
Acide sulfonique-3 (d)			
Chlorosulfonyl	(d) f. 235°	Dichlorosulfonyl-3-6 (d) f. 340°	
Hydroxy-3	(d) f. 258°	Dihydroxy	(d) f. 331°
Dérivé acétylé	(d) f. 269°	Dérivé dibenzoylé. (d) f. 228°	
Dérivé benzoylé. (d) f. 175°			

Les références (a) (b) (c) (d) ci-dessus se rapportent aux notes de la page précédente.

Dérivés 2 et 2-7.

4^o Série de la diphénylène-sulfone.



Chloro—2	(a) f. 201°	Diiodo-2-7	(a) f. 282°
		Dichloro-2-7	(a) f. 295°
		Dibromo-2-7	(a) (b) f. 312°
		Diamino-2-7	(a) (c) f. 327°
		Dérivé diacétylé	f. 408°
		Dérivé dibenzoylé	f. 416°

Ces recherches sur la constitution des dérivés mono et bisubstitués nous ont conduit à reprendre l'action de la soude sur la diphénylène-sulfone et nous avons montré qu'il y a lieu de considérer les deux stades suivants :

diphénylène-sulfone $\longrightarrow$ acide diphénylsulfonique-2 $\longrightarrow$ hydroxy-2 diphényle.

D'autre part, nous avons indiqué un nouveau mode de formation de la diphénylène-sulfone et de ses dérivés substitués par cyclisation des chlorosulfonyl-2 diphényles et

(a) COURTOT et EVAIN, *Bull. Soc. Chim. France*, 1931, t. 49, p. 527.

(b) COURTOT et CHANG CHAO LIN, *Bull. Soc. Chim. France*, 1931, t. 49, p. 1047.

(c) GRIESS et DUISBERG, *Ber. dtsch. Chem. Ges.*, 1889, t. 22, p. 2467.

nous avons préparé les corps suivants qui n'étaient pas décrits dans la littérature chimique.

Acide diphénylsulfonique-2 (sulfochlorure : f. 103°; sulfamide : f. 120° 5).

Acide bromo-5-diphénylsulfonique-2 (chlorosulfonyl. f. 118°, 119°).

Acide dibromo-3-3' diphénylsulfonique-2 (chlorosulfonyl. f. 93° 5-94°; sulfamide : f. 151°-152°).

REMARQUES SUR L'EMPLOI DES MÉTHODES DE SEMI-MICRO ANALYSES (1).

L'analyse complète élémentaire, par les méthodes habituelles, d'un corps renfermant, du carbone, de l'hydrogène, du soufre et des halogènes exige environ 0 gr. 6 de produit pur. Cette perte de produit est souvent très gênante quand on analyse des substances difficiles à préparer et à purifier.

De nombreux auteurs (2) se sont préoccupés de diminuer le poids de l'échantillon nécessaire, tout en utilisant une balance sensible au 1/10 mgr.

Considérons un corps contenant de 30 % à 50 % de carbone (c'est le cas d'un certain nombre de produits que nous avons préparés), un simple calcul d'erreur montre que si l'on ne dispose que d'une balance sensible au 1/10 mgr., l'erreur absolue dans le dosage est de l'ordre de $\pm 0,5$, pour une prise d'échantillon de 0 gr. 1.

Si nous voulons diminuer la quantité de substance et conserver une précision suffisante, il faut opérer avec une balance plus sensible. Les microanalyses exigent des pesées délicates au 1/1.000 mgr. et leur emploi est encore peu répandu dans les laboratoires français. BERL (3) a préconisé les semi-microanalyses avec pesées au 1/100 mgr. Nous avons mis au point au laboratoire une technique rapide d'analyse élémentaire, facile à appliquer et n'exigeant que 20 mgr de substance.

(1) CHAIX, *Bull. Soc. Chim. France*, 1933, 4^e série, t. 53, p. 697.

(2) Nous ne pouvons pas donner une bibliographie complète, nous citerons seulement les dispositifs de MAREK, *Bull. Soc. Chim. France*, 1927, t. 41, p. 765; 1928, t. 43, p. 910, et de WAHL et SYSLEY, *Bull. Soc. Chim. France*, 1928, t. 43, p. 1279.

(3) BERL et BURCKARDT, *Ber. dtsh. Ges.*, 1926, t. 59, p. 897 et 1692; BERL et VINEMAKER, *Ber. dtsh. Chem. Ges.*, 1926, t. 61, p. 83.

Balance.

Nous utilisons une balance sensible au $1/100$ mgr. Plusieurs constructeurs réalisent à l'heure actuelle d'excellentes balances de cette sensibilité et avec une portée de 20 à 100 gr., les prix étant comparables à ceux de balances de sensibilité dix fois moindre. Pour obtenir des pesées correctes, il faut éviter de brusques variations de température. La manipulation n'est sensiblement pas plus délicate que celle de balances au $1/10$ mgr.

Grille à analyser.

Nous avons réalisé une grille à chauffage électrique qui permet de doser le carbone et l'hydrogène, ou l'azote.

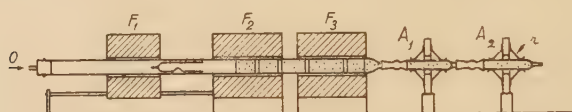


Fig. 1.

Elle est constituée par deux fours fixes F_2 et F_3 de chacun 9 cm. de long et par un four mobile de 7 cm. de long se déplaçant sur deux tiges métalliques (fig. 1).

F_1 contient deux enroulements concentriques disposés sur tube de porcelaine de 2 cm. et 3 cm. 5 de diamètre intérieur et montés en série. Nous pouvons faire varier la température de ce four de 60° à 700° grâce à l'emploi du rhéostat R_1 et du commutateur allumage lustre L : la clef 1 permet de couper ou d'ouvrir le circuit et avec l'ensemble des éléments e_1 et e_2 nous pouvons atteindre 700° . Au moyen de la clef 2, nous mettons la résistance e_2 en court-circuit et nous obtenons des températures variant de 60° à 200° .

Les dispositifs chauffants sont obtenus de la façon suivante : on enroule sur le tube de porcelaine le fil résis-

tant (R N C, uranus : résistance 7 ohms au mètre) et on le fixe à un centimètre de chacune des extrémités du tube par de solides ligatures en fil de nichrome. On recouvre le tout d'une pâte obtenue en délayant de la poudre d'alundum avec un peu d'eau, on dessèche à l'étuve et on calorifuge soigneusement.

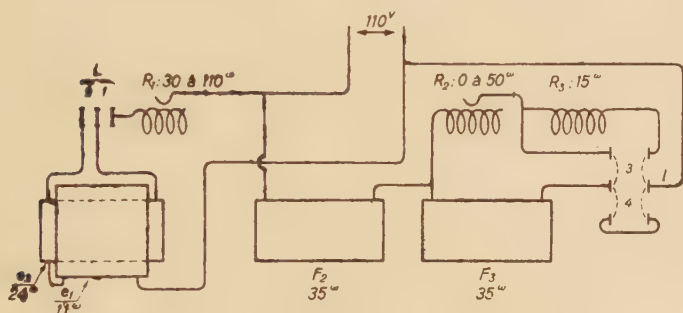


Fig. 2.

L'inverseur I peut occuper les positions 3 ou 4. La position 3 est à utiliser pour le dosage du carbone et de l'hydrogène et à l'aide du rhéostat R_2 , nous réglons la température du four F_3 au voisinage de 200° . La position 4 est à utiliser pour le dosage de l'azote.

Dosage du carbone et de l'hydrogène.

a) Tube à combustion.

Constitué par un tube en quartz transparent, d'un diamètre de 1 cm. 5, d'une longueur de 40 cm. et terminé à l'une de ses extrémités par un rodage normalisé 000.

Le chargement utilisé est sensiblement celui de Pregl, il est constitué de la façon suivante, en partant de l'extrémité rodée.

Partie chauffée à 210° :

tampon d'amiante;

chromate de plomb (longueur 1 cm 5); tampon d'amiante;

oxyde de plomb (longueur 5 cm.); tampon d'amiante.
Partie chauffée au rouge :
oxyde de cuivre en fil (longueur 3 cm.); tampon d'amiante;
laine d'argent (longueur 2 cm.); tampon d'amiante;
tampon d'amiante platiné contenu entre deux flasques
de platine (longueur 2 cm.).

La zone de chauffage à haute température étant restreinte, nous avons utilisé un tampon d'amiante platiné afin d'assurer une combustion complète et nous évitons ainsi un réglage trop rigoureux du courant d'oxygène.

b) Tubes absorbeurs (fig. 3).

Ils sont terminés par des rodages normalisés 000, ce qui supprime l'emploi de raccords en caoutchouc, tout en assurant une excellente étanchéité sans aucun graissage. Pour diminuer la fragilité de l'ensemble, les absorbeurs sont maintenus à l'aide de petits ressorts (*r*) en bronze nickelé (fig. 1).

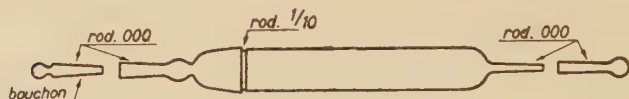


Fig. 3.

Composition des absorbeurs (dans le sens du courant gazeux) :

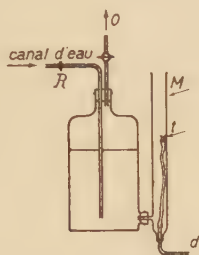
Absorbeur pour le dosage d'hydrogène : quelques grains de Cl^2Ca ; tampon de laine de verre; couche de Cl^2Ca ;

Absorbeur pour le dosage de carbone : couche de chaux sodée; tampon de laine de verre; quelques grains de Cl^2Ca .

c) Gazomètre.

L'oxygène utilisé provient d'une bombe à oxygène comprimé (oxygène de la distillation de l'air liquide). Le gazomètre est constitué par un flacon de Woolf portant

un manchon M; le tube t , relié par un raccord de caoutchouc à la tubulure d peut se déplacer à l'intérieur de M. Pour régler la pression, il suffit de placer le tube t à la hauteur convenable et d'ouvrir le robinet R de la canalisation d'eau, de telle façon qu'il coule un mince filet d'eau à l'extré-



mité d . Ce dispositif a l'avantage de supprimer un des 2 flacons dans l'appareil de Deville. L'oxygène est ensuite desséché par passage dans un laveur à acide sulfurique et dans des tubes contenant du chlorure de calcium et de la chaux sodée.

Conduite de la combustion.

Nous pesons la substance dans une nacelle en quartz transparent dont la forme est identique à celle utilisée par MAREK (1). Nous plaçons la partie avant de la nacelle à 2 cm. de l'extrémité de F_2 , le four F_1 est placé comme l'indique la figure (1), les fours F_2 et F_3 étant à leur régime normal de chauffage. Nous élevons progressivement la température de F_1 , puis nous le déplaçons vers F_2 . Nous évitons ainsi les condensations dans les parties froides du tube à combustion. L'absorbeur A_1 contenant du chlorure de calcium sert au dosage de l'hydrogène, par augmentation du poids de l'absorbeur A_2 , nous détermi-

(1) MAREK, *Bull. Soc. Chim. France*, 1927, t. 41, p. 765; *Bull. Soc. Chim. France*, 1928, t. 43, p. 910.

nous le pourcentage de carbone. Dans l'intervalle des pesées avant et après combustion, la température de l'air contenu dans la balance peut varier. Le volume du verre et des matières absorbantes pour chacun des tubes A_1 et A_2 étant de l'ordre de 7 cm^3 , une variation de température de l'air ambiant de 2° produit une variation de poussée de l'air de $6/100$ de mgr. Pour éviter cette erreur, il suffit d'utiliser comme tare un absorbeur contenant des perles de verre.



Schéma de la nacelle.

MM. COURTOT et MOTAMÉDI ont employé un dispositif analogue pour un appareil à dosage de carbone et hydrogène avec pesée au $1/10$ mgr. Le four mobile F_1 permet de supprimer la tige de métal servant à manœuvrer la nacelle dans l'appareil de Marek et de plus on évite la distillation des produits volatils vers les parties froides du tube. Ces auteurs ont utilisé ce dispositif pour le dosage du carbone et de l'hydrogène dans des substances contenant du sélénium.

Dosage de l'azote.

Nous utilisons le chargement de PREGL, toutefois nous employons l'appareil ci-contre (fig. 4) pour la production du gaz carbonique. Nous faisons couler goutte à goutte, grâce à l'ampoule à brôme A_1 , une solution à 2 % d'acide sulfurique, préalablement bouillie. L'ampoule A_2 contient une solution carbonatique obtenue de la façon suivante : une solution à 3 % de bicarbonate de sodium est mise à bouillir rapidement pendant un quart d'heure, le gaz carbonique dégagé par la décomposition du bicarbonate permet d'avoir une solution exempte d'air.

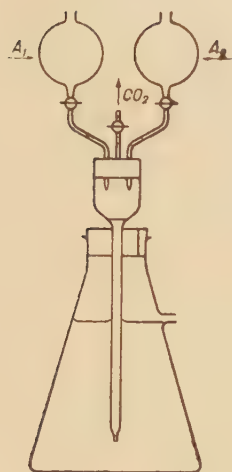


Fig. 4.

Dosages du soufre et des halogènes.

Nous utilisons le mode opératoire décrit pour le Carius 15 à 20 mgr. de substance, 0 cm³ 3 d'acide nitrique fumant. Pour filtrer le sulfate de baryte, nous utilisons un filtre « sans cendre » de 30 mm de diamètre. La filtration des halogénures d'argent s'effectuant sur filtre de Schott type pour microanalyses.

DEUXIÈME PARTIE

CHAPITRE I

RÉFRACTION MOLÉCULAIRE

Différentes relations ont été proposées entre l'indice de réfraction n et la densité d afin d'obtenir des fonctions aussi indépendantes que possible de la température, de la pression et des changements d'états.

La formule actuellement employée est celle de LORENTZ-LORENTZ : $\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \times \frac{1}{d}$. Cette fonction a reçu le nom de réfraction spécifique.

Si M est le poids moléculaire d'une substance de formule $A^x B^y C^z$, on a une relation de la forme.

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \times \frac{M}{d} = x.a + y.b + z.c + \dots \Sigma$$

a, b, c étant des constantes appelées incréments, affectées respectivement à A, B, C (A, B, C peuvent avoir des incréments différents suivant les fonctions dans lesquelles ils sont engagés).

Σ étant un facteur dépendant de la structure du corps $A^x B^y C^z$.

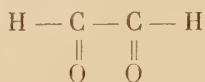
Examinons quelques causes de la variation de Σ .

Nous nous bornerons à citer quelques exemples présentant des analogies avec ceux que nous avons étudiés.

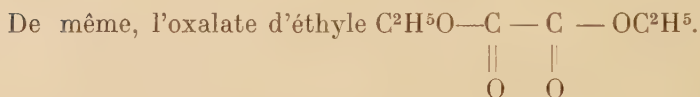
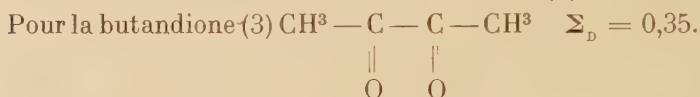
Conjugaison de deux fonctions éthyléniques.

1° *Cas de deux fonctions* $C = O$.

La conjugaison de deux fonctions $C = O$ dans l'éthandial (glyoxal), provoque une exaltation (1).



Le remplacement des H par des substituants amène une diminution sensible de cette exaltation (2).



présente une légère exaltation.

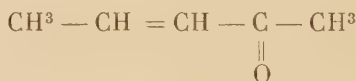
2° Conjugaison de deux fonctions $C = C$.

De même considérons le système $HC=CH-CH=CH-$, l'exaltation diminue par introduction de substituants (4).



3° Conjugaison d'une fonction $C = C$ avec $C = O$.

Pour la pentène-2 one-4, on observe une exaltation de 0,9.



4° Conjugaison d'une fonction cétone avec des doubles liaisons benzéniques.

AUWERS et EISENLOHR ont fait un important travail

(1) HARRIES et TEMME, *Ber. dtisch. Chem. Ges.*, 1907, t. 40, p. 167.

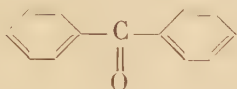
(2) BRÜHL, *Ber. dtisch. Chem. Ges.*, 1907, t. 40, p. 1153.

(3) VON AUWERS, *Ber. dtisch. Chem. Ges.*, 1918, t. 51, p. 1118.

(4) VON AUWERS et EISENLOHR, *J. prakt. Chem.*, 1910 [2], t. 82, p. 65.

sur la conjugaison des doubles liaisons $C = C$ et $C = O$ avec les liaisons benzéniques.

Nous n'indiquerons comme exemple que la diphenylméthanone :



La diphenylméthanone présente deux formes à propriétés physiques différentes, les exaltations suivant les formes sont de 1,6 et 2,32 pour la raie α .

5° *Conjugaison d'une fonction $C = C$ avec des doubles liaisons benzéniques.*

Considérons les corps suivants :



6° *Conjugaison d'une double liaison avec une triple liaison.*

Considérons les nitriles suivants (3) :

$CH^3 - CH = CH - C \equiv N$: exaltation pour la raie D : 0,69

$\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} > CH - CH = CH - C \equiv N$: exaltation pour la raie D : 0,90

$\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} > C = CH - CH^2 - C \equiv N$: dépression 0,30

Ces exemples montrent l'influence considérable de la conjugaison, soit entre deux doubles liaisons, soit entre double et triple liaison.

(1) VON AUWERS et MOOSBUGGER, *Ann.*, 1912, t. 387, p. 167.

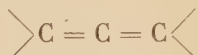
(2) VON AUWERS et EISENLOHR, *J. prakt. Chem.*, 1911 [2], t. 84, p. 37.

(3) VON AUWERS, *Ber. dtsch. Chem. Ges.*, 1923, t. 56, p. 1172.

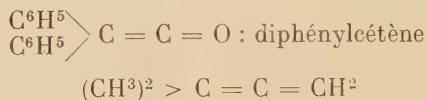
Dans les deux cas, il y a exaltation.

7° *Élément porteur de deux doubles liaisons.*

On trouve un carbone porteur de deux doubles liaisons dans des corps du type cétène $\text{>C} = \text{C} = \text{O}$, dans des carbures du type allène (1).



VON AUWERS a également étudié quelques cétènes et carbures alléniques. Ainsi dans le diphenylcétène, l'exaltation et la dispersion sont du même ordre que pour la diphenylméthanone.



Pour le diméthylallène, l'exaltation (raie D) est de 0,40.

Nous avons tenu à choisir des exemples aussi variés que possible faisant intervenir des liaisons entre atomes différents (C, O, N) afin de donner des bases plus solides aux considérations que nous allons exposer.

8° *Dans quelques cas la conjugaison :*

a) Ne produit aucune exaltation, ni dépression.

C'est le cas du benzène. Mais comme nous l'avons indiqué les doubles liaisons benzéniques conjuguées avec d'autres liaisons $\text{C} = \text{C}$, $\text{C} = \text{O}$ produisent une exaltation. Les dérivés substitués du benzène présentent une exaltation (·).

b) Produit une dépression.

(1) VON AUWERS, *Ber. dtsch. Chem. Ges.*, 1918, t. 51, p. 1116.

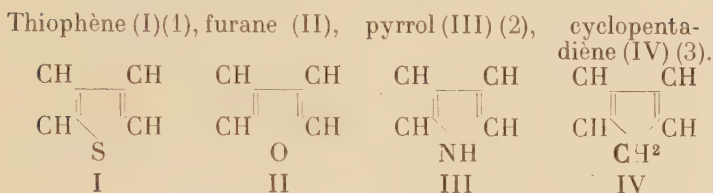
(2) LANDOLT et JAHN, *Z. phys. Chem.*, 1892, t. 10, p. 312.

BRÜHL, *Ann.*, 1886, t. 235, p. 1; *J. prakt. Chem.*, 1894, t. 50, p. 131.

PERKIN, *J. Chem. Soc.*, 1900, t. 77, p. 277.

VON AUWERS, *Ann.*, 1921, t. 422, p. 160.

Nous citerons les quelques exemples suivants :



Notons également que l'introduction de substituants sur les noyaux du thiophène, du furane, du pyrrol amène une diminution de la dépression (4).

Dans les exemples *a* et *b*, les molécules étudiées présentent des structures cycliques et dans les exemples que nous étudierons nous n'aurons pas à envisager de doubles liaisons conjuguées dans un cycle.

D'après von AUWERS (5), lorsqu'une chaîne contenant des doubles liaisons se cyclise, il y a toujours diminution de l'activité optique et les substituants s'opposent à l'action de dépression de la cyclisation.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Si ces quelques exemples de conjugaison sont susceptibles d'être généralisés, cherchons le sens du phénomène que nous serions susceptible d'observer dans le cas des sulfinones et des sulfones. Supposons qu'il y ait une double liaison au sens habituel du mot entre le soufre et l'oxygène dans les sulfinones. En première approximation, nous pourrions assimiler la double liaison S à la double liaison C.



(1) NAZINI et SCALA, *Atti Lincei*, 1886 [4], t. 1, p. 617.

(2) NAZINI et CARRARA, *Gaz. Chim. Italiana*, 1894, t. 24, p. 256.

(3) VON AUWERS, *Ber. dtsh. Chem. Ges.*, 1912, t. 45, p. 3077.

(4) BRÜHL, *Ber. dtsh. Chem. Ges.*, 1907, t. 50, p. 1153.

(5) VON AUWERS, *Ann.*, 1918, t. 415, p. 98; 1921, t. 422, p. 133.

I. — Conjugaison du groupement SO avec des doubles liaisons benzéniques.

L'étude des sulfures aryliques faite par MM. COURTOT et FRENKIEL a montré une forte exaltation pour l'incrément du soufre et les constantes réfractométriques pour les groupes — S — et SO — sont sensiblement égales. Nous donnerons comparativement les valeurs pour les séries aliphatiques et aryliques.

		RAIE C	RAIE F	RAIE G
Série aliphatique (1)	S	7,73	7,95	8,10
	SO	8,53	8,74	8,87
Série arylique	S	9,1	9,8	10,3
	SO	9,2	9,8	10,1

En série arylique, il faut noter de légères exaltations ou dépressions suivant la position des substituants.

Il y a, croyons-nous, une remarque à faire : en série aliphatique, la différence "SO—"S est de l'ordre de 0,8 alors qu'en série arylique, "SO—"S est pratiquement négligeable.

Par analogie avec la diphénylméthanone, si le groupement SO était représenté réellement par la notation

$$\begin{array}{c} \parallel \\ \text{O} \end{array}$$

"SO—"S devrait être plus grande qu'en série aliphatique : or, nous trouvons l'inverse.

II. — Conjugaison d'un groupement SO² avec des doubles liaisons benzéniques.

Cette remarque peut s'appliquer à la diphénylsulfone. Le réfractomètre de Pulfrich n'est pas très adapté pour les déterminations aux températures supérieures à 100°.

(1) STRECKER et SPITALER, *Ber. dtsch. Chem. Ges.*, 1926, t. 59, p. 1775.

Nous avons tenu à opérer sur le produit fondu (point de fusion 129°); pour cela nous avons construit un thermostat à huile de vaseline et le prisme du réfractomètre de Pulfrich ainsi que la substance ont été chauffés grâce à une circulation d'huile. A cette température, il y a naturellement des corrections importantes difficiles à chiffrer, mais comme les indices du diphénylsulfure, de la diphénylsulfonone et de la diphénylsulfone pris dans les mêmes conditions sont très voisins, les corrections Δ pour la réfraction moléculaire sont du même ordre pour ces trois corps et il vient pour les différences d'incrémentes :

$$\begin{aligned} \text{''SO} - \text{''S} &= \text{RM}_{\text{sulfonone}} + \Delta - [\text{RM}_{\text{sulfure}} + \Delta] \\ &= \text{RM}_{\text{sulfonone}} - \text{RM}_{\text{sulfure}} \end{aligned}$$

On aura de même :

$$\text{''SO}^2 - \text{''S} = \text{RM}_{\text{sulfone}} - \text{RM}_{\text{sulfure}}$$

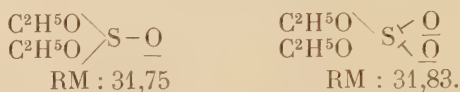
Mesures à 140° : Diphénylsulfure : indice 1,556; densité : 1,017; réfract. mol. : 60,3; diphénylsulfone : indice 1,556; densité : 1,155; réfract. mol. : 60,7.

Dans ce cas, $\text{''SO}^2 - \text{''S}$ a une valeur plus faible qu'en série aliphatique contrairement à ce que nous serions en droit d'attendre d'après l'exemple du diphénylcétène où il y a conjugaison entre le groupement $\text{C} = \text{C} = \text{O}$ et les doubles liaisons benzéniques.

La différence $\text{''SO} - \text{''S}$ varie entre 0,8 (série aliphatique) et 0,1 (série arylique). Comme l'ont fait remarquer récemment MM. COURTOT, FRENKIEL et ZWILLING (1), cette différence ne laisse apercevoir ni l'atome d'oxygène (valeurs pour la raie D : 2,2 à 1,5), ni la double liaison (valeur pour la raie D : 1,7). La somme algébrique des incrémentes d'un atome d'oxygène activé et d'une liaison semi-

(1) COURTOT, FRENKIEL et ZWILLING, *Bull. Soc. Chim. France*, 1936, t. 3, p. 37.

polaire reliée au soufre est pratiquement nulle. Cette règle trouve sa confirmation, par exemple, dans les cas des sulfites et sulfates d'éthyle qui se représentent, en théorie électronique par les schémas.



Alors que la réfraction moléculaire du sulfure de carbone peut se calculer d'après la somme des incréments du carbone, du soufre, et de la double liaison.

Nous avons vérifié la règle de MM. COURTOT, FRENKIEL et ZWILLING en comparant les réfractions moléculaires des diphenylsulfinone et diphenylsulfone :

Déterminations faites à 140°. — Diphenylsulfinone : densité, 1,408; n_D , 1,580; réfraction moléculaire : 60,80; diphenylsulfone : réfraction moléculaire : 60,70.

De même, dans les nitrite et nitrate d'éthyle, la réfraction moléculaire ne peut se calculer en admettant un atome d'oxygène doublement lié et une double liaison.

III. — Formule de la diéthyldisulfinone.

Nous avons déterminé la réfraction moléculaire de ce corps à 30° (temp. d'ébullition : 84°/1^{mm}).

Masse moléculaire : 154; densité : 30°/4 : 1,190; n_D 30° : 1,4942; RM_D 30° : trouvé : 37,7.

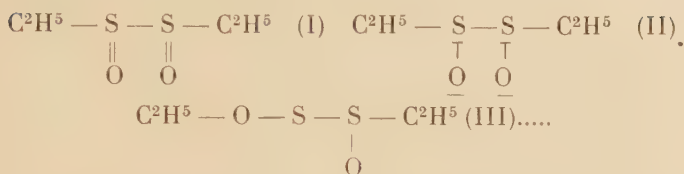
D'autre part, les réfractions moléculaires pour la raie D de la diéthylsulfinone et du disulfure d'éthyle sont respectivement 29,3 (1) et 36,6 (2).

Incrément pour > SO : 8,6.

(1) STRECKER et SPITALER, *Ber. dtsh. Chem. Ges.*, 1926, t. 59, p. 1775.

(2) NASINI, *Ber. dtsh. Chem. Ges.*, 1892, t. 25, p. 2878.

Nous pouvons envisager des formules telles que :



Si nous considérons la formule I, il y a conjugaison entre les doubles liaisons, nous devrions trouver de ce fait une exaltation de la réfraction moléculaire et par suite une valeur supérieure à $\text{RM}_{\text{diéthylsulfonone}} + \text{''SO}$ soit 37,9.

Expérimentalement, nous trouvons 37,7.

Nous pouvons envisager un autre mode de calcul. Les différences $\text{''(SO)}^2 - \text{''(S)}^2$ et $\text{''SO} - \text{''S}$ sont respectivement : 1,1 et 0,8, nous trouvons encore $\text{''(SO)}^2 - \text{''(S)}^2 < 2 (\text{''SO} - \text{S})$.

La formule I ne semble donc pas devoir être retenue.

Quant aux formules du type III où l'oxygène se trouve relié à un atome de carbone, les réfractions moléculaires calculées sont beaucoup trop élevées.

Conclusions.

Comme nous l'avons montré au cours de cette étude, les règles de conjugaison des doubles liaisons, appliquées aux sulfinones et sulfones, sont en contradiction avec les résultats expérimentaux. En particulier dans la diéthyl-disulfinone, la conjugaison de deux liaisons S provoque-



rait une dépression de la réfraction moléculaire. Malheureusement, les difficultés de préparation des corps ne nous ont pas permis d'étudier d'autres exemples. On peut admettre pour expliquer l'exaltation de l'incrément du S dans les sulfures aryliques, la conjugaison des valences résiduelles du S avec les doubles liaisons benzéniques.

Dans le disulfure d'éthyle, il serait logique d'admettre également cette conjugaison entre les valences résiduelles des atomes de S, or, on ne remarque aucune exaltation de la réfraction moléculaire dans le disulfure d'éthyle.

JOHNSON (1) a calculé les incréments par une double liaison semi-polaire :

a) entre atomes de S et d'O : — 1,67;

b) entre atomes de P et d'O : — 3,92 (série aliphatique),
— 4,3 (série arylique).

D'autre part, VON AUWERS (2) a donné la règle suivante :

Les éléments à valence variable possèdent des équivalents optiques variables.

Les plus grands équivalents correspondent aux plus petites valences.

La règle donnée par M. COURTOT permet au contraire de conserver une valeur constante pour l'incrément du soufre et met en évidence une particularité de structure extrêmement précieuse.

(1) JOHNSON, *Ber. deutsch. Chem. Ges.*, 1932, t. 65, p. 294.

(2) VON AUWERS, *Ber. deutsch. Chem. Ges.*, 1928, t. 61, p. 1041.

CHAPITRE II

SPECTRES D'ABSORPTION ULTRA-VIOLETS

Le rapide développement de la chimie des matières colorantes a tout naturellement attiré l'attention des chimistes sur les relations entre la couleur des corps et leur constitution. Mais les résultats purement qualitatifs et limités au spectre visible se sont bientôt étendus au spectre ultra-violet et au spectre infra-rouge. Il n'y a aucune solution de continuité dans la série des radiations simples. Mais il est devenu d'usage d'établir des divisions (très imprécises et arbitraires) dans le domaine des radiations électromagnétiques qui seront représentées par l'échelle suivante :

		0 ^m 8 0 ^m 4		160 ^m _u
hertzien	infra rouge	visible	UV	rayons X

Le spectre visible de 0^m 8 à 0^m 4 dont les radiations contribuent à nous donner les sensations de lumière et de couleur ne forme qu'une faible partie de l'énergie rayonnée.

On convient de diviser le spectre ultra-violet en plusieurs régions. De 0^m 4 à 0^m 2 les plaques photographiques ordinaires peuvent servir à déceler ce domaine. C'est surtout dans cette région que l'on a fait les travaux les plus nombreux de spectroscopie d'absorption.

Vers 0^m 2 les plaques ordinaires cessent d'être utilisables et vers 0^m 18 le quartz et l'air deviennent opaques.

SCHUMAN a étudié la région 0' 18 à 0' 125 grâce à un spectrographe à optique de fluorine, le vide étant fait dans l'appareil.

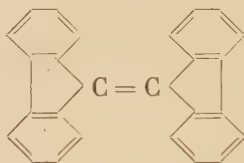
Au-dessous de 0' 12, il faut utiliser un réseau concave travaillant par réflexion et placé dans le vide.

MILLIKAN a pu relier le domaine des radiations ultra-violettes aux rayons X mous.

Examinons quelques exemples de relations entre la « couleur » et la constitution.

Pendant longtemps les chimistes admirent que les carbures devaient être incolores (pour l'œil). ZEISE (1) a extrait le premier carbure coloré : la carottine.

D'après les conceptions admises, BEHR et VAN DORP (2) attribuèrent la coloration jaune de l'acénaphthylène à une impureté. Puis DE LA HARPE et VAN DORP (3) préparèrent l'hydrocarbure $C^{26}H^{16}$ (coloré en rouge) dont GRAEBE donna plus tard la constitution.



HARTLEY dès ses premiers travaux d'absorption dans l'ultra-violet a remarqué que les composés aromatiques donnent dans leur spectre d'absorption des groupes de bandes caractéristiques qui font défaut dans les corps de série grasse. Si l'on hydrogène complètement ces composés aromatiques les bandes disparaissent. D'après cet auteur les carbures aromatiques les plus compliqués sont aussi ceux qui absorbent le plus. Les carbures d'hydrogène

(1) ZEISE, *Ann.*, 1873, t. 62, p. 380.

(2) BEHR et VAN DORP, *Ber. dtsh. Chem. Ges.*, 1873, t. 6, p. 573.

(3) DE LA HARPE et VAN DORP, *Ber. dtsh. Chem. Ges.*, 1875, t. 8, p. 1048.

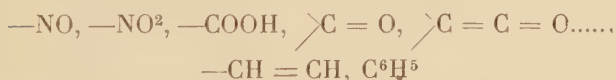
saturés sont transparents jusqu'à $\lambda = 0^{\mu} 2$ et on les utilise comme solvants pour les études d'absorption. Ces quelques travaux datant de plus de cinquante ans mettent nettement en évidence l'influence des cycles non saturés.

En 1876, WITT (1) a proposé une théorie de la coloration des composés organiques. En partant du principe que tous les hydrocarbures sont incolores, il a remarqué que certains groupements d'atomes ou chromophores introduits dans une molécule sont susceptibles de donner naissance à des composés colorés pour l'œil. Cette théorie des chromophores a été conservée dans son principe même, mais à la suite des nombreux travaux sur les carbures colorés et sur les spectres d'absorption, nous serons obligés d'en donner une définition plus générale.

Si par l'introduction d'un groupement C dans un hydrocarbure saturé RH, le composé R—C est « coloré » dans l'ultra-violet, nous dirons que C est un chromophore.

Comme chromophores nous citerons :

des éléments comme l'oxygène, le soufre, les halogènes;
des groupements tels que :



Pour préciser cette notion de chromophore et pour permettre d'interpréter nos résultats, nous étudierons rapidement l'absorption de molécules contenant un ou plusieurs chromophores (2).

1^o Molécules contenant un chromophore.

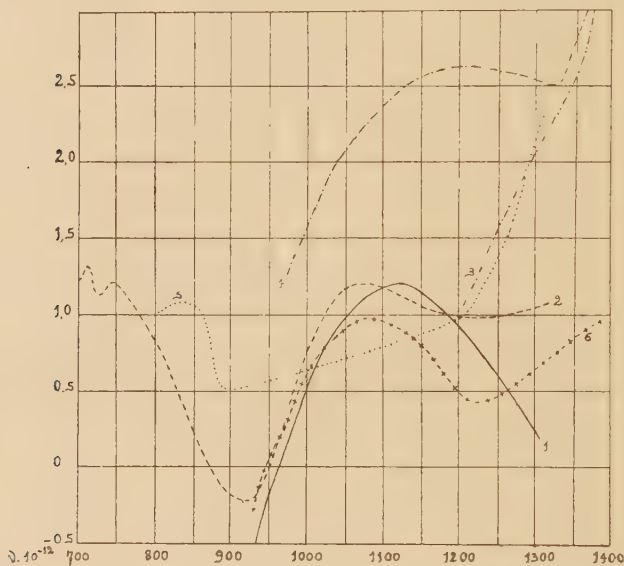
Ces chromophores sont extrêmement nombreux et les

(1) WITT, *Ber. dtsch. Chem. Ges.*, 1876, t. 9, p. 522.

(2) Pour une étude plus détaillée de la question, voir en particulier M^{me} RAMART-LUCAS, *Bull. Soc. Chim. France*, 1932, t. 51, p. 289. — HILLMER et PAERSCH, *Z. phys. Chem.*, 1932, t. 161 (A), p. 58.

composés $R-C$ (RH étant un carbure saturé) possèdent des courbes d'absorption très différentes. En examinant plus en détail la question, on constate qu'en général, les groupements présentant des doubles ou des triples liaisons sont les plus actifs.

Dans la figure ci-dessous, nous comparerons les spectres du sulfure d'éthyle avec ceux de la propanone, du propa-



(1) $CH^3-CO-CH^3$ (les courbes d'absorption dans l'éthanol et dans l'hexane sont très voisines).

(2) $CH^3-CO-CO-CH^3$ (en solution dans l'hexane).

(3) $C^2H^5-S-C^2H^5$ (en solution dans l'éthanol).

(4) $C^2H^5-S-S-C^2H^5$ (en solution dans l'éthanol).

(5) $\begin{matrix} C^2H^5 \\ C^2H^5 \end{matrix} > C = C = O$.

(6) C^2H^5-CHO (en solution dans l'hexane).

nal en solution dans l'éthanol (l'éthanol, les carbures saturés sont transparents à l'ultra-violet jusqu'à $2.000 \text{ \AA}$ et sont utilisés comme solvants).

Donnons quelques valeurs de $\log \Sigma$ pour le méthanol.

$\log \Sigma$	λ
— 2,3	2296
— 1,1	2003
+ 0,52	1870
+ 1,56	1821

D'après Victor HENRI, la courbe d'absorption se déplace vers le visible quand on passe d'un composé à son homologue supérieur.

Si l'on exclut le premier ou le deuxième terme, il semble que pour des homologues d'une même série à chaîne normale, le pouvoir absorbant soit indépendant du poids moléculaire.

2° Molécules contenant plusieurs chromophores.

Quels sont les changements apportés par la présence de plusieurs chromophores dans une molécule? En 1897, SPRING (1) posait le problème en ces termes : « Si nous supposons un corps formé de groupes A et B, la combinaison A B devra selon toute apparence montrer les bandes d'absorption de A sans altération ni déplacement si tant est que la combinaison de A avec B ne produit pas dans la molécule de tensions de nature à altérer les propriétés optiques de A. »

D'après MACBETH, STEWARD et WRIGHT (2), si une molécule contient un centre non saturé U tel que C = O et un radical saturé S tel que CHOH, on constate que quand les positions relatives de S et de U varient, il n'y a pas de changement notable dans l'absorption de la molécule; si la molécule contient deux centres non saturés U et U₁, un changement de leur position relative produit des effets marqués.

(1) SPRING, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1897, t. 16, p. 1.

(2) MACBETH, STEWARD et WRIGHT, *J. Chem. Soc.*, 1912, t. 101, p. 599.

Soient X et X' deux chromophores, on a beaucoup étudié des composés du type $X - (CH_2)^n - X'$.

1. $n = 0$. Les chromophores sont en position conjuguée.

Nous comparons les spectres du sulfure et du disulfure d'éthyle, de la propanone et de la butadiène.

On observe souvent une augmentation de l'intensité de l'absorption et le spectre diffère en général notablement de celui que l'on obtiendrait par superposition des spectres de $X - (CH_2)^n - CH_3$, et $X' - (CH_2)^n - CH_3$.

Quand les chromophores s'éloignent $n > 1$, Victor HENRI (1) a donné la règle suivante : « Si les chromophores sont éloignés les uns des autres dans la molécule, la position des bandes n'est pas modifiée, mais la valeur de l'absorption est augmentée. »

On remarque qu'en général les courbes d'absorption tendent vers une limite, limite généralement atteinte quand $n = 2$.

Pour donner une idée du déplacement dans le cas des cétones aromatiques, nous allons donner les courbes suivantes extraites de LEY et WINGCHEN (2) (p. 97).

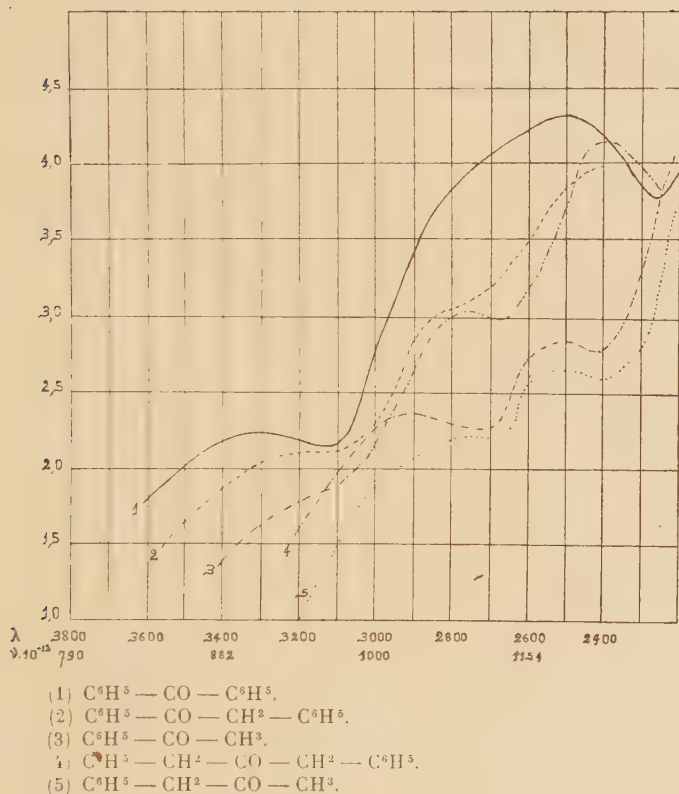
CRYMBLE (3) a étudié des substances isomériques contenant plusieurs doubles liaisons, le composé contenant la plus grande chaîne conjuguée présente la plus forte absorption et les composés contenant trois groupes conjugués dans un système $R = R - R = R - R = R$ possède un pouvoir absorbant plus grand que celui contenant un système de doubles liaisons transversales



(1) Pour les travaux de Victor HENRI, voir : *Études de Photochimie*, Gauthiers-Villars, 1919.

(2) LEY et WINGCHEN, *Ber. dtsch. Chem. Ges.*, 1934, t. 67, p. 501.

(3) CRYMBLE et Collaborateurs, *J. Chem. Soc.*, 1911, t. 99, p. 451.



LUCAS et ALLARD (1) ont donné des interprétations théoriques sur l'influence des chromophores d'après les conceptions électromagnétiques de la lumière et d'après la mécanique quantique.

Influence de la cyclisation.

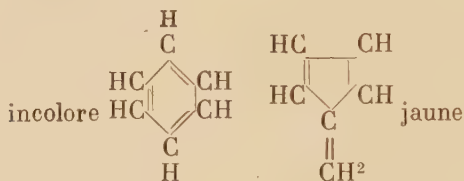
Dès ses premiers travaux sur les spectres d'absorption dans l'ultra-violet, HARTLEY a remarqué la forte absorption des carbures cycliques et la présence de bandes.

(1) LUCAS, *C. R.*, 1930, t. 190, p. 1497.
 ALLARD, *C. R.*, 1932, t. 194, p. 1495.

Si nous examinons la formule des hydrocarbures colorés, nous devons remarquer la présence d'un grand nombre de doubles liaisons.

$C^6H^5 - CH = CH - C^6H^5$ est incolore, alors que $C^6H^5 - (CH = CH)^4 - C^6H^5$ est jaune.

D'autre part la disposition des doubles liaisons influe sur la coloration.



D'après KAUFFMANN, la coloration est d'autant plus profonde que la densité des doubles liaisons est plus grande. La densité des doubles liaisons s'exprime par une fraction dont le numérateur est le nombre des doubles liaisons et le dénominateur représente le nombre minimum d'atomes de carbone consécutifs nécessaires pour porter ces doubles liaisons (1). Comme l'a fait remarquer M. COURTOT, cette règle ne s'applique qu'aux carbures ne contenant pas de doubles liaisons jumelles (1) (carbone porteur de deux doubles liaisons $C = C = C$).

L'application de cette règle a permis à M. COURTOT de reconnaître la transformation du diphenyldihydrobenzofulvène en diphenylbenzofulvane.

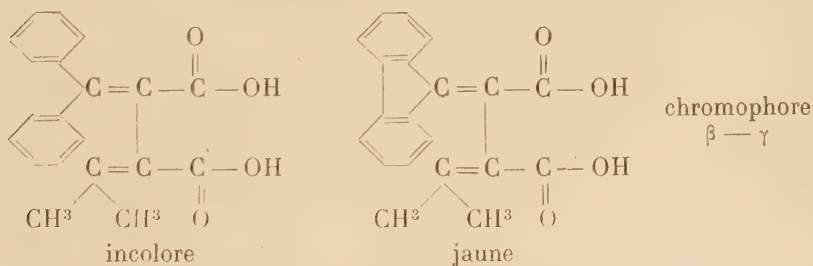
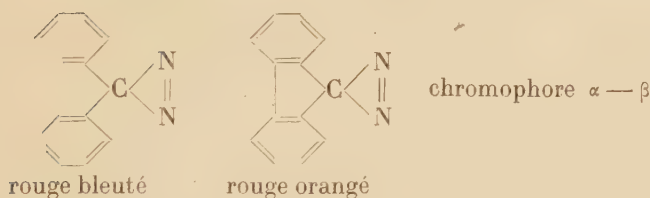
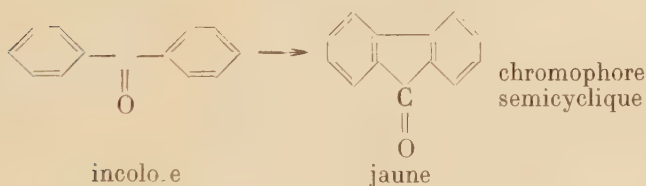
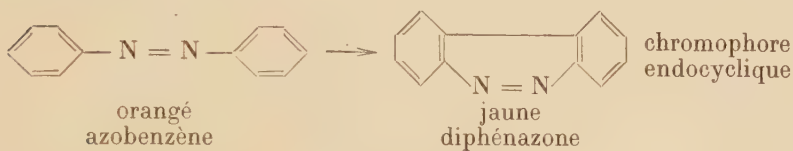
MARTINET (2) a donné la règle suivante. La cyclisation a un effet hypsochrome lorsque le chromophore devient endocyclique, bathochrome s'il devient semicyclique. Dans le cas où le chromophore est extérieur au cycle formé, la

(1) COURTOT, *Thèse de doctorat*, Nancy, 1915 (*Revue générale des Matières colorantes*, 1918, p. 85, 103, 111). *Ann. Ch.*, 1915, t. 3, p. 58 à 136 et 166 à 225. — 1916, t. 5, p. 58 à 108 et 194 à 224.

(2) MARTINET, *Couleur et constitution chimique*, Librairie Doin, 1924.

cyclisation a un effet hypsochrome ou bathochrome suivant que ce groupement se trouve en $\alpha - \beta$ ou $\beta - \gamma$ par rapport à ce cycle.

Précisons cet énoncé par quelques exemples tirés de l'ouvrage de Martinet.



M^{me} RAMART LUCAS (1) a donné récemment une autre explication.

Le changement de « couleur » par cyclisation est la résultante des deux influences suivantes :

(1) M^{me} RAMART, *Bull. Soc. Chim. France*, 1934, t. 4; p. 1133.

1. *Position relative des chromophores.*

Soit un composé représenté schématiquement par
 $A - (CH)^n - B.$

Si par cyclisation nous obtenons un composé $(CH^2)^n$ $\begin{matrix} \diagup A' \\ \vdots \\ \diagdown B' \end{matrix}$

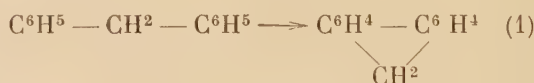
les deux chromophores sont voisins et l'absorption (en ne tenant compte que de la position relative des chromophores) sera sensiblement celle du corps suivant :



2. *Déformation des angles valentiels.*

Dans une chaîne ouverte, l'angle entre deux valences du carbone est de $109^{\circ} 3$, dans un cycle l'angle peut-être de 60° , 90° , 108° .

Suivant M^{me} RAMART LUCAS, l'influence du rapprochement des chromophores sera prépondérant dans le cas des corps du type :



La cyclisation de l'azobenzène en diphenylazone ainsi que l'a indiqué MARTINET produit un effet hypsochrome, cette diminution d'absorption serait due à la déformation des angles valentiels (2) (3).

D'après DUPONT (4), c'est à l'opposition des polarités (5)

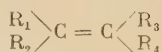
(1) M^{me} RAMART LUCAS et HOCH, *Bull. Soc. Chim. France*, 1936, t. 3, p. 4376.

(2) M^{me} RAMART LUCAS et BIQUARD, *Bull. Soc. Chim. France*, 1936, t. 3, p. 431.

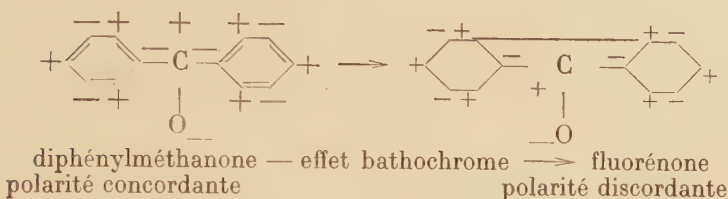
(3) M^{me} RAMART, *Bull. Soc. Chim. France*, 1936, t. 3, p. 738.

(4) DUPONT, *La Valence chimique*. Librairie Delmas, Bordeaux, 1933.

(5) LOWRY admet que toute réaction de fixation sur une double ou une triple liaison doit être précédée d'une ionisation. Le corps suivant :



que paraît attribuable le changement de couleur par cyclisation :

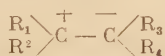


Remarquons que dans le cas de l'azobenzène et de la diphénylazonne, les polarités sont concordantes pour ces deux corps.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Considérons un milieu M d'épaisseur d limité par deux faces planes X et X' éclairé par un faisceau monochroma-

se trouvera au moins partiellement sous la forme :



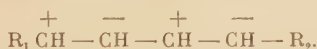
Dans les doubles liaisons entre atomes différents, la polarité de la double liaison est fixée par la nature des atomes liés.

Corps à polarité concordante : les polarités des atomes qui se suivent sont alternativement positives ou négatives.

EXEMPLE :

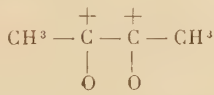


Par ionisation, on aura :



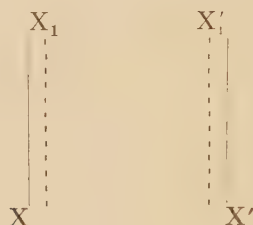
Corps à polarité discordante : les polarités des atomes qui se suivent sont toutes positives ou négatives.

EXEMPLE : $\text{CH}^3 - \text{CO} - \text{CO} - \text{CH}^3.$



Voir LOWRY, *Bull. Soc. Chim. France*, 1924, t. 35, p. 815-905.

tique de longueur d'onde λ . Soient X_1 et X'_1 deux plans parallèles à X et X' et situés respectivement, à l'intérieur de M , à une distance infiniment petite de X et de X' . Si l'intensité lumineuse dans le plan X_1 est F'_0 , l'intensité dans le plan X'_1 sera F'_x .



D'après la loi de Lambert :

$$F'_x = F'_0 10^{-\delta x}$$

δ étant la densité optique pour la longueur d'onde λ et pour l'unité d'épaisseur. Comme nous opérons sur des corps en solution, si nous désignons par C la concentration moléculaire (nombre de molécules dans un litre de solvant), nous pouvons poser :

$$\delta = \epsilon \cdot C$$

ϵ est appelé coefficient d'extinction moléculaire.

Si la loi de Beer est exacte, ϵ est une constante.

Nous avons utilisé le spectrographe à optique de quartz de Jobin et Yvon (1) muni du duplicateur photométrique (2).

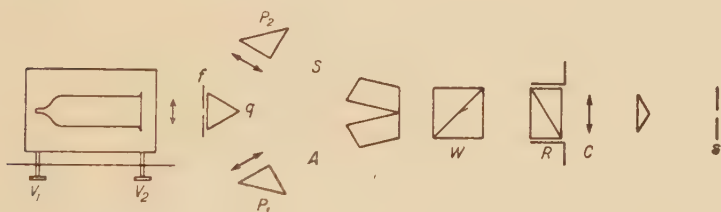
La source lumineuse est constituée par un tube à hydrogène de Chalonge et Lambrey (3), cette lampe émettant relativement peu de radiations visibles évite les phénomènes de diffusion, d'autre part les spectres continus ainsi

(1) JOBIN et YVON, *Revue d'Optique*, 1929, t. 8, p. 311.

(2) ID., *ibid.*, 1929, t. 8, p. 392.

(3) CHALONGE et LAMBREY, *Revue d'Optique*, 1929, t. 8, p. 332.

obtenus sont dépouillés plus facilement (1). La lampe est portée par un chariot pouvant se déplacer latéralement grâce aux deux vis V_1 et V_2 , ce qui permet un centrage rigoureux du faisceau lumineux. Les rayons lumineux, à la sortie de la fente f sont divisés en deux parcours, grâce au prisme équilatéral q , l'un des faisceaux traverse la solution absorbante A , l'autre le solvant S , les rayons passent ensuite à travers le Wollaston W et le rochon R . La lentille achromatique C donne une image réelle de f sur la fente s du spectrographe. On obtient ainsi sur la plaque photographique deux spectres juxtaposés dont on peut faire varier les intensités relatives par rotation de l'analyseur R .



Utilisons les notations suivantes pour une longueur d'onde λ .

F_1, F_2 flux lumineux, à la sortie des prismes p_1 et p_2 .

δ_1 et δ_2 , densités de la solution absorbante et du solvant pour l'unité d'épaisseur (1 cm.).

d , épaisseur commune de la solution absorbante ou du solvant;

α , angle de croisement du rochon et du wollaston.

(1) Pour l'étude des spectres continus dans l'ultra-violet, voir *Réunions de l'Institut d'Optique*, 1931.

La répartition de l'énergie lumineuse du tube de Chalonge et Lambrey a été faite par CHALONGE et LAMBREY (*Revue d'Optique*, 1929, t. 8, p. 332); CHALONGE et NY TSI ZÉ (*Journal de Physique*, 1930 [7], t. 1, p. 416); DEJARDIN et SCHWÉGLER (*Revue d'Optique*, 1934, t. 13, p. 314).

La plaque photographique reçoit les flux :

$$F_1 \times 10^{-\delta_1 d} \times \sin^2 \alpha \text{ et } F_2 \times 10^{-\delta_2 d} \times \cos^2 \alpha$$

Quand nous réalisons l'égalité de noircissement pour la longueur d'onde λ , nous avons :

$$F_1 \times 10^{-\delta_1 d} \times \sin^2 \alpha = F_2 \times 10^{-\delta_2 d} \times \cos^2 \alpha$$

$$(\delta_1 - \delta_2)d = \log \frac{F_1}{F_2} + 2 \log \operatorname{tg} \alpha$$

Tout revient à déterminer $\frac{F_1}{F_2}$.

Remplaçons l'absorbant par le solvant sous l'épaisseur d et recherchons l'angle θ pour lequel il y a de nouveau égalité de noircissement, nous aurons :

$$10^{-\delta_1 d} \times F_1 \times \sin^2 \theta = 10^{-\delta_2 d} \times F_2 \times \cos^2 \theta$$

$$\log \frac{F_1}{F_2} = 2 \log \cotg \theta$$

$$(\delta_1 - \delta_2) = \varepsilon c$$

$$\varepsilon = \frac{2}{cd} (\log \operatorname{tg} \alpha + \log \cotg \theta)$$

Nous nous donnons *a priori* un angle α , nous déterminons les longueurs d'onde pour lesquelles il y a égalité de noircissement, puis nous déterminons l'angle θ .

Afin d'obtenir des mesures plus précises, nous avons comparé les noircissements des plaques photographiques à l'aide du microphotomètre de Chalonge et Lambert (1).

Les résultats publiés par les différents auteurs qui se sont occupés de la question ne sont pas toujours très concordants et sont parfois d'une interprétation assez délicate. Ces divergences proviennent fréquemment de la présence d'impuretés. La représentation des déterminations qualitatives au moyen de courbes oblige l'auteur à

(1) CHALONGE et LAMBERT, *Revue d'Optique*, 1926, t. 5, p. 404. (Nous remercions vivement nos camarades JACQUINOT et MEUNIER pour la mise au point de l'appareil.)

déterminer arbitrairement la limite d'absorption. Les spectres d'arcs se composent d'un grand nombre de raies fines à intensités très variables, les raies les moins intenses peuvent disparaître, seules les raies les plus intenses subsistent, l'expérimentateur conclut, dans une détermination qualitative, à la présence de bandes, alors qu'en réalité elles n'existent pas ou sont moins accentuées. De plus, les méthodes de déterminations quantitatives ne sont pas toujours rigoureusement comparables (1) et la loi de Beer n'est souvent qu'approchée (2).

Nous avons exprimé le logarithme du coefficient d'extinction en fonction de la fréquence de la lumière.

Les résultats concernant la détermination des courbes d'absorption ont été publiés dans les trois notes suivantes :

Bulletin Soc. Chim. France, 1933, t. 53, p. 700

C. R., 1935, t. 200, p. 1537.

C. R., 1935, t. 200, p. 1208.

L'absorption d'une substance varie fréquemment suivant la nature du solvant (3) (4). Pour nous permettre d'établir des comparaisons, il est donc indispensable d'opérer avec le même solvant. Nous avons choisi l'éthanol par suite de sa transparence aux rayons ultra-violet et de plus c'est un des meilleurs solvants pour les produits étudiés. La loi de Beer ne s'applique pas rigoureusement, aussi avons-nous opéré à la concentration $M/2000$ (M . masse moléculaire). Toutefois, les dichloro-3-6 et dibromo-3-6 diphenylsulfones étant très peu solubles, les spectres ont été déterminés respectivement en solution $M/5000$ et $M/8000$.

(1) ROSSLER, *Ber. dtsch. Chem. Ges.*, 1926, t. 59, p. 2606.

(2) LANGEDIK, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas*, 1925, t. 44, p. 173.

PESTEMER et ACHIMAT, *Monatsh.*, 1935, t. 65, p. 245.

PESTEMER et LITSCHAUER, *Monatsh.*, 1935, t. 65, p. 252.

(3) La règle de Kundt ne s'applique pas. (Les bandes d'absorption sont d'autant plus déplacées vers les grandes longueurs d'onde que le solvant possède un indice de réfraction plus élevé.)

(4) SCHEIBE, MAY et FISCHER, *Ber. dtsch. Chem. Ges.*, 1924, t. 57, p. 1330.

Après plusieurs cristallisations et distillations, nous prélevons un échantillon de la substance, nous en prenons le point de fusion ou l'indice de réfraction: nous en faisons une solution dans l'alcool éthylique à la concentration M 2000 (solution 1). Puis nous continuons la purification. Nous faisons à nouveau une solution M 2000 (solution 2). Nous photographions côte à côte, avec le même temps de pose, les spectres d'absorption des solutions 1 et 2; nous ne passons aux déterminations quantitatives que lorsqu'il y a identité des spectres, des points de fusion, des températures de distillation, ou des indices de réfraction.

Nous n'indiquerons que les déterminations faites en milieu alcoolique.

Diphénylméthane (1) : BAKER, *J. Chem. Soc.*, 1907, t. 91, p. 1495; PURVIS et McCLELAND, *J. Chem. Soc.*, 1912, t. 101, p. 1514; ORNDORFF, *J. Am. Chem. Soc.*, 1927, t. 49, p. 1541; RAMART, *Bull. Soc. Chim. France*, 1932, t. 51, p. 346; RAMART et HOCH, *Bull. Soc. Chim. France*, 1935, t. 2, p. 1376.

Fluorène (2) : MENCZEL, *J. phys. Chem.*, 1927, t. 125, p. 161; CHARLAMPOWICZOWNA et MARCHLEWESKI, *Bull. Int. Académie Polonaise Sciences*, 1930, p. 376; RAMART et HOCH, *Bull. Soc. Chim. France*, 1935, t. 2, p. 1377.

¹ Le diphénylméthane peut s'obtenir par la réaction de Friedel et Crafts (*Ann. Chim.* [6], 1884, t. 1, p. 480)



En reprenant l'étude de cette réaction, RADZREWANSKI (*Ber. dtsch. Chem. Ges.*, 1894, t. 27, p. 3236) a montré qu'il y a avantage à diminuer la quantité de chlorure d'aluminium.

Nous dissolvons 18 gr. de chlorure d'aluminium anhydre dans 700 gr. de benzène et nous ajoutons goutte à goutte 100 gr. de chlorure de benzyle. L'addition terminée, nous chauffons une heure au bain-marie. Nous versons ensuite la masse dans de l'eau additionnée d'acide chlorhydrique et nous distillons la partie benzenique. Le diphénylméthane est purifié par distillations et cristallisations fractionnées.

(2) *Fluorène*. — Nous sommes partis du produit commercial « pur » qui a été distillé plusieurs fois sous vide. Nous avons continué la purification par cristallisations dans l'éthanol.

Carbazol : CHARLAMPOWICZOWNA et MARCHLEWESKI, *Bull. Int. Académie Polonaise Sciences*, 1930, p. 376.

Fluorénone : BOESEKEN, COHEN, LANGEDIK, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1925, t. 44, p. 173 ; RAMART et HOCH, *Bull. Soc. Chim. France*, 1935, t. 2, p. 1377.

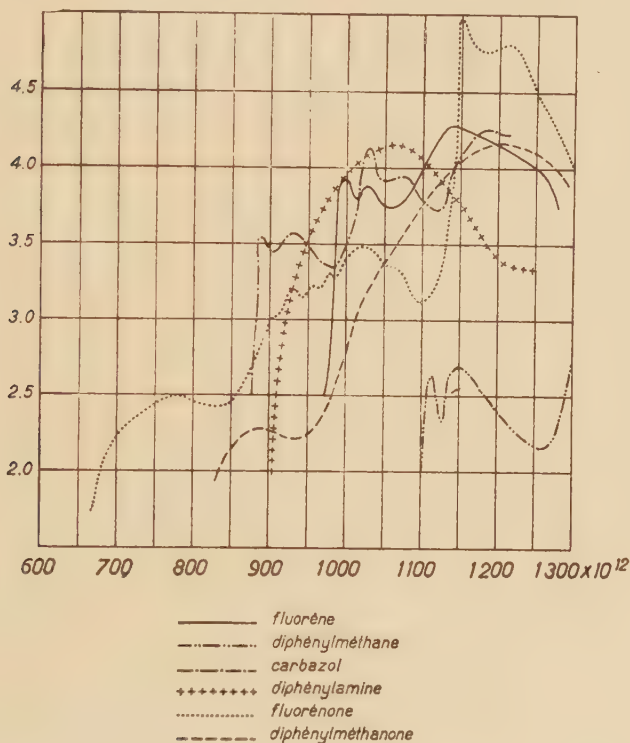


Fig. 1.

Diphénylméthanone (1), PURVIS et Mac CLELAND, *J. Chem. Soc.*, 1912, t. 101, p. 1514; BOESEKEN, COHEN et

(1) *Diphénylméthanone (benzophénone)*.

Le produit commercial « pur » a été distillé deux fois sous vide, puis cristallisé plusieurs fois dans un mélange d'éther de pétrole 60°-70° et de benzène, puis dans l'éther de pétrole 60°-70°.

LANGEDIK, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1925, t. 44, p. 173;
SCHEIBE, *Ber. dtsh. Chem. Ges.*, 1926, t. 59, p. 2617;
ANDERSON, *J. Am. Chem. Soc.*, 1928, t. 50, p. 210; LEY et
WINGCHEN, *Ber. dtsh. Chem. Ges.*, 1934, t. 67, p. 503;
RAMART-LUCAS et HOCH, *Bull. Soc. Chim. France*, 1935,
t. 2, p. 1377.

Diphénylamine : BAKER, *J. Chem. Soc.*, 1907, t. 91,

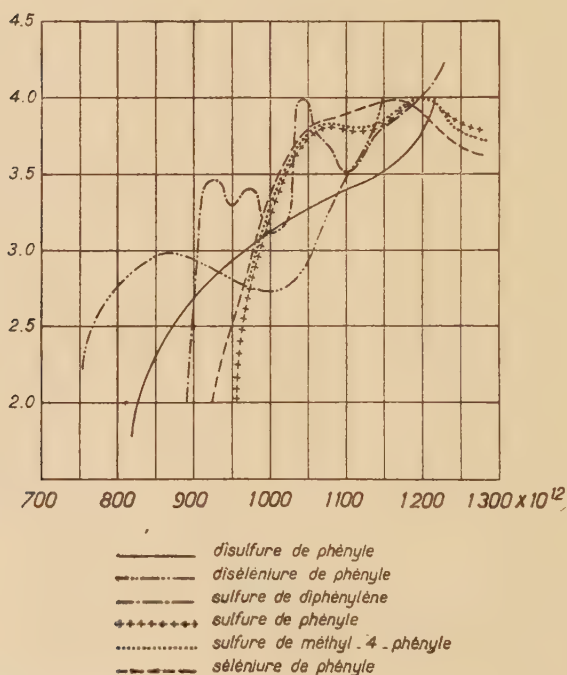


Fig. 2.

p. 1495; PURVIS et Mac CLELAND, *J. Chem. Soc.*, 1912,
t. 101, p. 1514; LIFSCHITZ, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*,
1924, t. 43, p. 403.

Sulfure de phényle, disulfure de phényle, diphénylsul-
finone, diphénylsulfone : FOX et POPE, *J. Chem. Soc.*

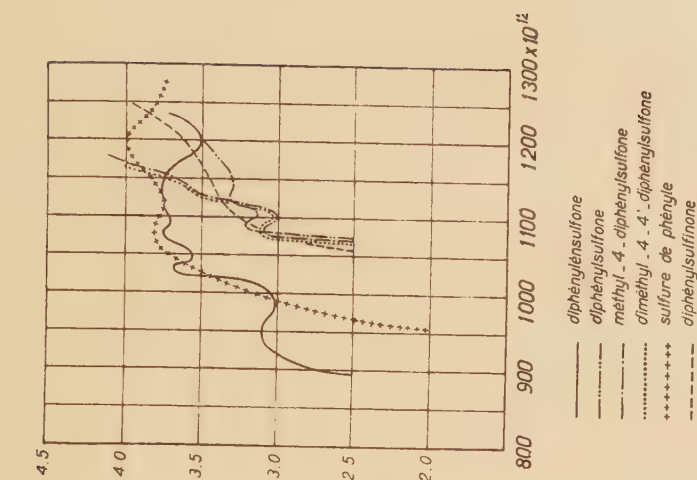


Fig. .

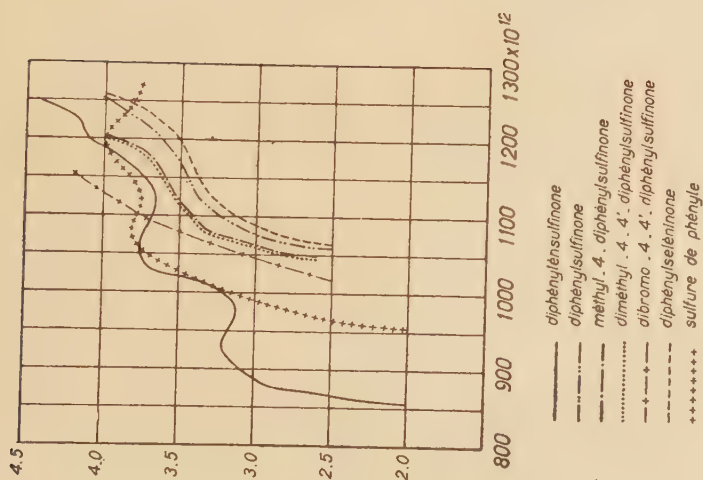


Fig. 3.

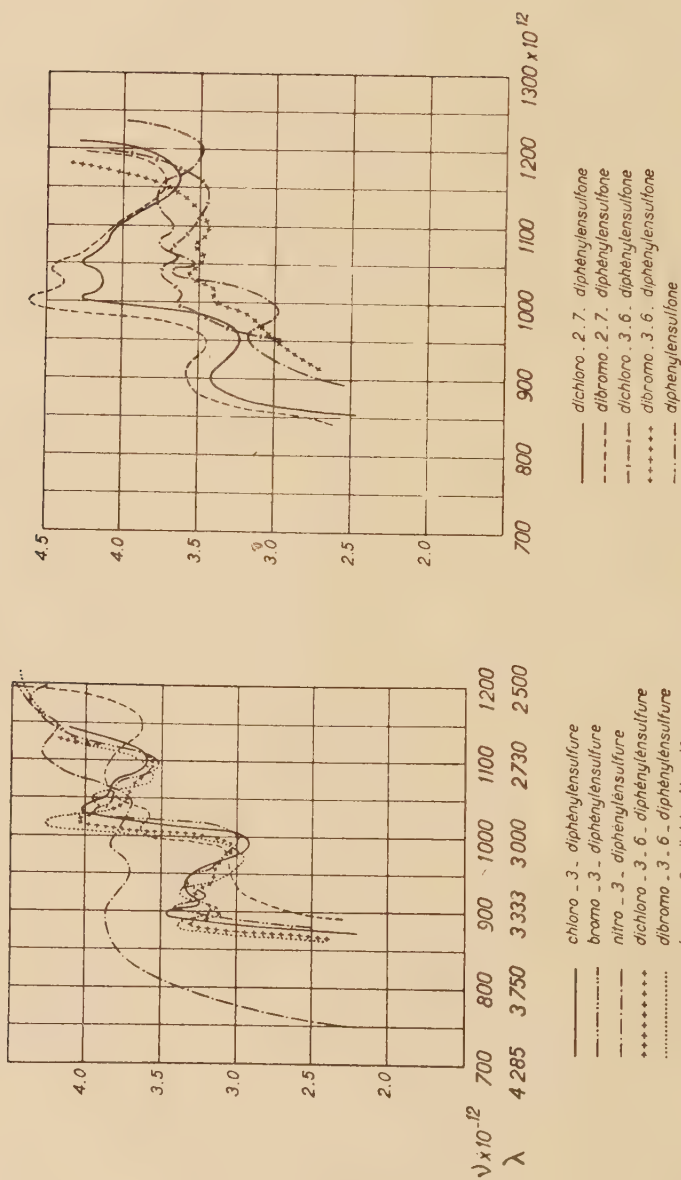


Fig. 6.

Fig. 5.

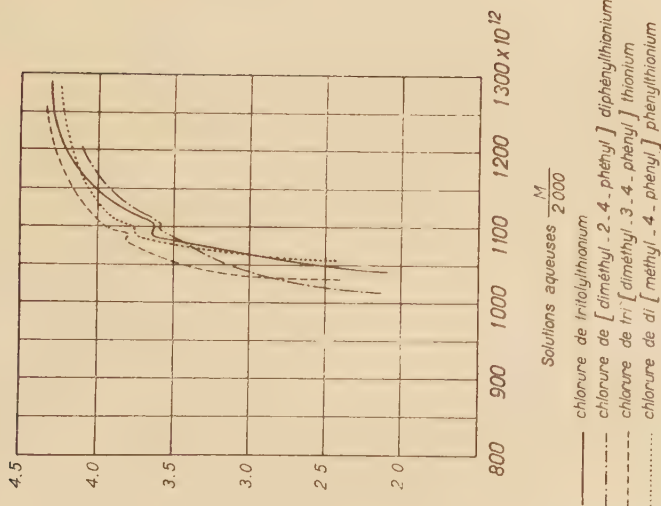


Fig. 7.

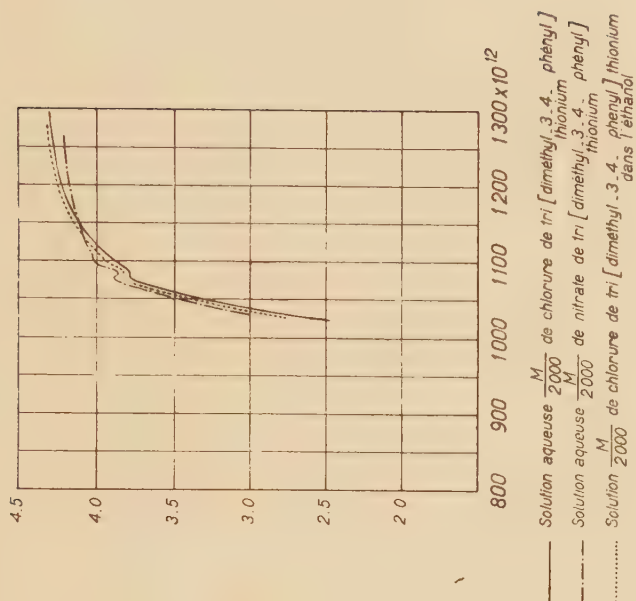


Fig. 8.

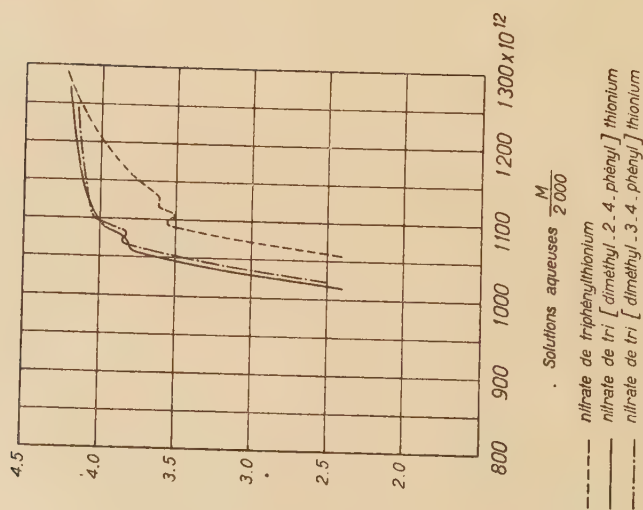


Fig. 9.

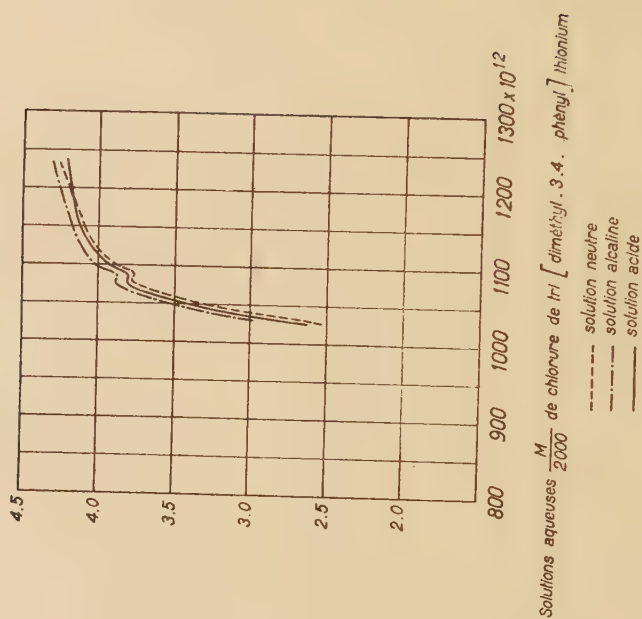


Fig. 10.

1913, t. 103, p. 1264; GIBSON, GRAHAM et REID, *J. Chem. Soc.*, 1923, t. 123, p. 874.

Interprétation des spectres.

Constitution des sulfinones.

GIBSON, GRAHAM et REID (1) ont étudié les spectres de quelques sulfures, sulfinones et sulfones aromatiques. Pour

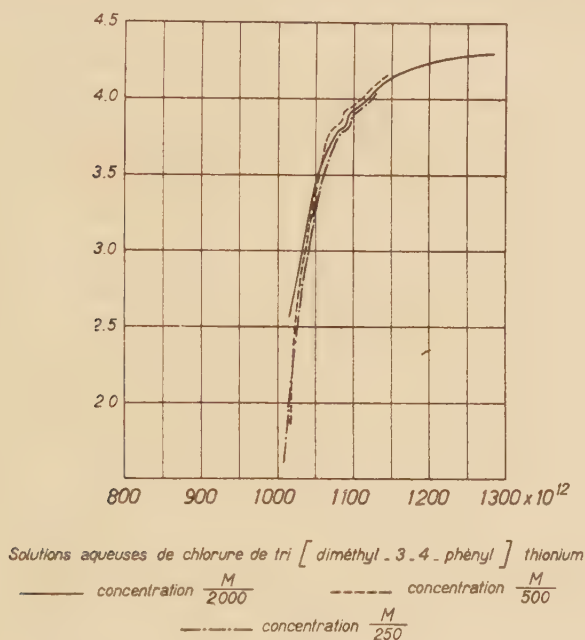


Fig. 11.

expliquer le fait que le sulfure de phényle est plus « coloré » que la diphénylsulfinone, ces auteurs admettent qu'il y a conjugaison des valences résiduelles du soufre avec les doubles liaisons benzéniques :

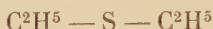


(1) GIBSON, GRAHAM et REID, *J. Chem. Soc.*, 1923, t. 123, p. 875.

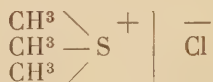
Cette explication ne nous semble pas satisfaisante car les valences résiduelles auraient un rôle plus important dans la coloration que la double liaison $S = O$.

Pour comparer les spectres d'absorption du sulfure et de la sulfinone, nous devons considérer deux influences :
1° Changement du degré de saturation du soufre.

LEY et ARENDS (1) ont remarqué que le sulfure d'éthyle



(4 électrons périphériques libres pour le soufre) est plus coloré que le chlorure de triéthyl thionium (2 électrons périphériques libres pour le S).



Nous avons confirmé ce fait par l'étude des thioniums et des sulfures aryliques (2).

2° Dans l'hypothèse d'un groupement S, il y a conjugai-



son de la double liaison $S = O$ avec les liaisons benzéniques ce qui provoquerait un déplacement de l'absorption vers les grandes longueurs d'onde.

Or nous remarquons que la diphenylsulfinone a une absorption voisine de celle du triphenylthionium, ce qui ne met pas en évidence la conjugaison d'une double liaison S avec les liaisons des noyaux benzéniques. Consi-



dérons la diphenylsulfinone $C^6H^5 - SO - C^6H^5$ (I) et la

(1) LEY et ARENDS, *Z. phys. Chem.*, 1932, t. 15 B, p. 311.

(2) Les spectres du triphenylméthane, du diphenylméthane, du triphenylméthanol, et du diphenylméthanol sont voisins. Dans ces conditions, l'introduction d'un troisième groupement C^6H^5 apporte peu de modifications. ORNDORFF, *J. Am. Chem. Soc.*, 1927, t. 49, p. 1541; RAMART-LUCAS et HOCH, *Bull. Soc. Chim. France*, 1935, t. 2, p. 1377.

dibenzylsulfinone $\text{C}^6\text{H}^5 - \text{CH}^2 - \text{SO} - \text{CH}^2 - \text{C}^6\text{H}^5$
(II). Admettons la formule $-\text{S}-$, dans le premier cas



il y a conjugaison de la double liaison S avec les doubles



liaisons benzéniques, pour le corps (II) la conjugaison n'existe plus. Comme nous l'avons montré en comparant les spectres des corps suivants $\text{C}^6\text{H}^5 - \text{C} - \text{C}^6\text{H}^5$,



$\text{C}^6\text{H}^5 - \text{CH}^2 - \text{C} - \text{CH}^2 - \text{C}^6\text{H}^5$, les courbes des corps I



et II devraient être nettement différentes. D'après les déterminations de GIBSON, GRAHAM et REID, les courbes sont au contraire très voisines et sensiblement parallèles et d'après les observations de MACBETH le groupement S—O se comporterait comme un groupe saturé (1).

Constitution des sulfones.

Les considérations précédentes s'appliquent aux sulfones.

La dibenzylsulfone est légèrement plus « colorée » que la diphénylsulfone contrairement à ce que nous serions en droit d'attendre d'après l'existence des doubles liaisons entre l'oxygène et le soufre comme il est admis dans la théorie classique.

*Comparaison des sulfure et sélénure, sulfinone et sélé-
ninone, disulfure et disélénure (de phényle).*

L'analogie dans les propriétés chimiques entre les sulfu-

(1) Voir page 95.

re, sélénure, sulfinone et séléninone se poursuit pour leurs courbes d'absorption.

Les courbes des sulfure et sélénure de phényle sont très voisines ainsi que celles des diphénylsulfinone et diphénylséléninone. Le tellurure de phényle se colorant trop rapidement, nous n'avons malheureusement pas pu étudier ce corps. Au contraire, la différence est très marquée entre le disulfure de phényle (incolore) et le disélénure de phényle (jaune). Nous devons noter également une nette différence entre les spectres de l'oxyde de phényle et du sulfure de phényle.

Constitution de la méthyl-4-diphénylsulfinone.

Ainsi que nous l'avons indiqué page 35, GILMAN, ROBINSON et BEABER prétendent obtenir une méthyl-4-diphénylsulfinone fusible à 124° , point de fusion très voisin de celui de la méthyl-4 diphénylsulfone (f. $126^{\circ}5$). Pour vérifier la constitution de notre méthyl-4 diphénylsulfinone (f. à 73°), nous avons comparé son spectre à celui de la diphénylsulfinone : les courbes sont sensiblement voisines, de même le spectre de la méthyl-4 diphénylsulfone est sensiblement identique à celui de la diphénylsulfone.

Il semble bien établi que les auteurs américains ont obtenu la sulfone.

Influence des substitutions.

1^o Introduction de groupes méthyle.

Les modifications apportées par l'introduction d'un ou de deux groupements CH^3 en para des chromophores S, SO ou SO^2 sont assez faibles.

De même nous voyons que l'introduction de deux ou trois radicaux CH^3 en para du S, dans les thioniums aryliques ne produit qu'un léger glissement (environ $20 \text{ \AA}$) vers les grandes longueurs d'onde et ce n'est qu'en étudiant

les spectres des tri (diméthyl-2-4 phényl) thionium et tri (diméthyl-3-4 phényl) thionium que l'on observe un effet plus intense (déplacement vers les grandes longueurs d'onde d'environ $80 \text{ \AA}$).

MM. COURTOT et DONDELINGER, COURTOT et PETITCOLAS, COURTOT et FRENKIEL (1), en étudiant respectivement les bases indaniques, benzyliques et fluoréniques, quelques sulfinones aromatiques ont montré également que l'introduction du groupe méthyle ne changeait pas sensiblement l'allure des spectres.

2° Substitution par le Br, le Cl, NO^2 .

Dans les composés étudiés, les halogènes ont un effet bathochrome. La présence d'un atome de Cl ou de Br en 3, dans la molécule de sulfure de diphénylène, n'apporte pas de grosses modifications dans la région 3.300-2.700 $\text{\AA}$, d'ailleurs les courbes d'absorption des chloro-3 et bromo-3 sont peu différentes. Deux atomes de Cl ou de Br en 3 et 6 font glisser la courbe d'absorption du sulfure de diphénylène d'environ 100 $\text{\AA}$ vers les grandes longueurs d'onde. Quant au nitro-3 diphénylène sulfure, nous devons signaler un puissant effet bathochrome qui modifie profondément l'absorption ultra-violette et nous n'observons plus les bandes du sulfure de diphénylène.

Comparons les dérivés de la diphénylènesulfone. Lorsque l'on substitue un atome de Cl ou de Br en 3, les bandes d'absorption, qui se trouvent nettement marquées dans la diphénylènesulfone à 3.250, 2.900, 2.820 $\text{\AA}$, deviennent moins nettes. Cette remarque doit s'appliquer également aux dérivés dihalogénés en 3.6. Par contre la bande de 2430 de la diphénylènesulfone se trouve toujours très

(1) COURTOT et DONDELINGER, *Ann. Chim.*, 1925, t. 4, p. 332.

COURTOT et PETITCOLAS, *Bull. Soc. Chim. France*, 1926, t. 39, p. 452.

FRENKIEL, *Thèse d'Université, Nancy*, 1935.

intense, mais à 2480 Å pour le chloro-3, à 2520 pour le bromo-3, à 2500 pour le dichloro-3-6 et à 2550 pour le dibromo-3-6.

Au contraire, les courbes d'absorption des chloro-2, dichloro-2-7 et dibromo-2-7 ont la même allure que celles de la diphenylsulfone : les bandes d'absorption sont nettes mais décalées vers le rouge d'environ 50 à 100 Å et les valeurs correspondantes du coefficient d'extinction moléculaire ϵ sont augmentées.

Comme nous le faisaient prévoir les colorations des diamino-2-7 et 3-6 diphenylsulfone, les dérivés-2-7 sont plus « colorés » que les dérivés 3-6.

Influence de la cyclisation.

Dans les cas étudiés

diphénylméthane $\longrightarrow$ fluorène

diphénylméthanone $\longrightarrow$ fluorénone

diphénylamine $\longrightarrow$ carbazole

sulfure de diphenyle $\longrightarrow$ sulfure de diphenylène

diphénylsulfinone $\longrightarrow$ diphenylsulfinone

diphénylsulfone $\longrightarrow$ diphenylsulfone

la cyclisation a un effet nettement bathochrome.

Examinons les règles proposées pour expliquer le déplacement des bandes d'absorption. La notion de densités des doubles liaisons conjuguées s'applique bien aux hydrocarbures.

Diphénylméthane : densité 6/9 Fluorène : densité 6/8.

Nos moyens actuels d'investigations nous permettent assez difficilement de déterminer la configuration des cycles et par suite de tenir compte du facteur « angles valentiels ».

D'après les conceptions de MUMFORD et PHILIPPS, l'écart entre le parachor observé et le parachor calculé provien-

draît des tensions intramoléculaires. On aurait donc un moyen commode d'obtenir un ordre de grandeur de ces tensions. Mais comme nous le montrerons dans l'étude du parachor, du seul fait des erreurs expérimentales, les conclusions que l'on peut tirer, relativement aux tensions intramoléculaires, sont souvent incertaines.

Les angles des valences dans le cas de l'oxygène, du soufre par exemple ne sont déterminés que très approximativement, de plus il semble que ces angles varient suivant les dérivés.

SMYTH et WALLS (1) donnent les valeurs suivantes :

angle des valences de l'oxygène dans l'oxyde de phényle 121° ;

angle des valences du soufre dans le sulfure de phényle 146° .

D'après SUTTON et HAMPSON (2), l'angle des valences du soufre dans le sulfure de phényle est de $113^{\circ} \pm 3$.

BENNET (3) admet un angle de valence de 109° pour le soufre dans le thioanthrène et dans le para chlorosulfure de phényle.

BERGMAN, ENGEL et SANDA (4) indiquent pour le soufre, un angle de valence de 142° .

Appelons densité des chromophores conjugués une fraction dont le numérateur est le nombre des chromophores conjugués contenus dans la molécule et le dénominateur le nombre minimum des éléments consécutifs (C, S, O) d'une chaîne nécessaire pour porter tous les chromophores conjugués.

(1) SMYTH et WALLS, *J. Am. Chem. Soc.*, 1932, t. 54, p. 3230.

(2) SUTTON et HAMPSON, *Trans. Faraday. Soc.*, 1935, t. 31, p. 945.

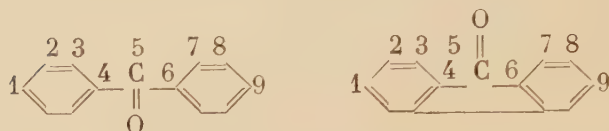
(3) BENNET, *Trans. Faraday. Soc.*, 1934, t. 30, p. 853.

(4) BERGMAN, ENGEL et SANDA, *Z. phys. Chem.*, 1930, t. 10 B, p. 397.

Voir également PAI, *Indian J. phys.*, 1934, t. 9, p. 121.

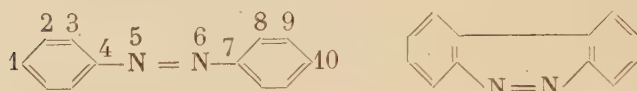
Considérons :

1^o la diphenylméthanone et la fluorénone :



densité 7/9 $\longrightarrow$ effet bathochrome $\longrightarrow$ densité 7/9

2^o L'azobenzène et la diphénazone :



densité 7/10 — effet hypsochrome $\longrightarrow$ densité 7/10

Par cyclisation, il n'y a pas de changement de la densité, mais considérons les formules ionisées.

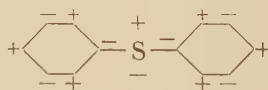
PRÉVOST et KIRRMANN (1) admettent que l'ionisation peut se transmettre d'un noyau non saturé à un autre dans divers cas :

1^o Les noyaux sont unis à un atome portant une fonction ionisable. Exemples : di ou triphénylcarbinol;

2^o Les noyaux sont liés par une chaîne entièrement ionisable : $C^5H^5 - CH = CH - C^5H^5$.

3^o Les noyaux sont liés par des atomes à valence incomplète (O, S).

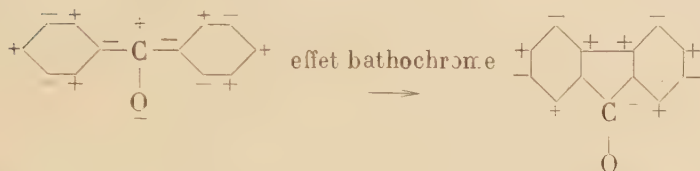
Dans ce cas, nous aurons pour le sulfure de phényle la formule ionisée suivante :



(1) PRÉVOST et KIRRMANN, *Bull. Soc. Chim. France*, 1931, t. 49, p. 223.

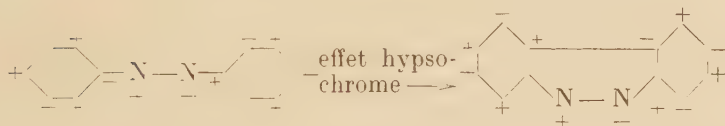
Nous aurons donc les formules ionisées suivantes :

1. Benzophénone et fluorénone :



La cyclisation se fait par deux carbones positifs.

2. Azobenzène et diphénazone.



La cyclisation se fait par deux carbones, l'un positif, l'autre négatif.

Si nous généralisons ces résultats, nous dirons que le déplacement des bandes d'absorption serait dû :

1^o Au changement de densité des chromophores conjugués.

Il y aura effet bathochrome quand la cyclisation provoquera une augmentation de la densité des chromophores;

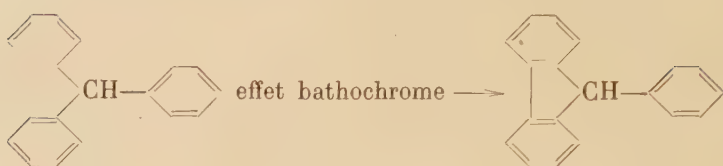
2^o A l'influence de la polarité des chromophores réunis par cyclisation :

a) L'union de deux chromophores porteurs de charges de même signe produit un effet bathochrome;

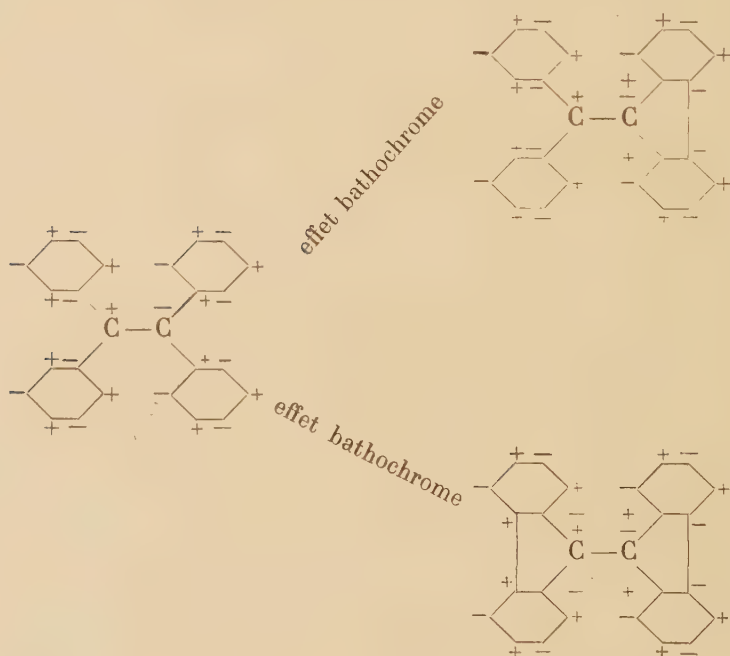
b) L'union de deux chromophores porteurs de charges de signes opposés produit un effet hypsochrome.

Appliquons cette règle à quelques exemples tirés de la littérature.

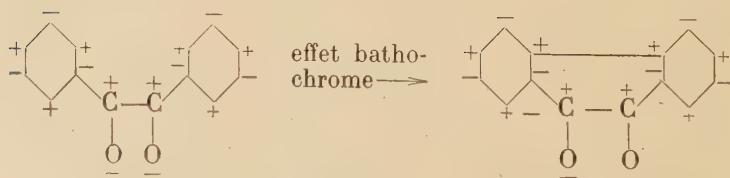
a) *Changement de densité des chromophores.*

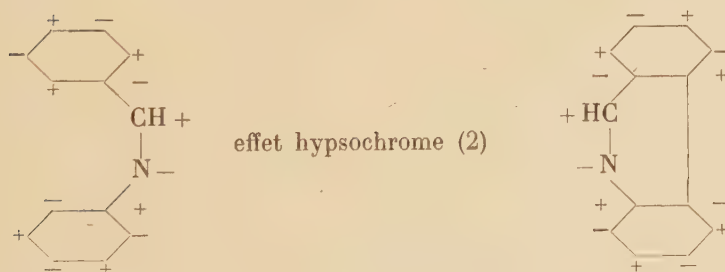
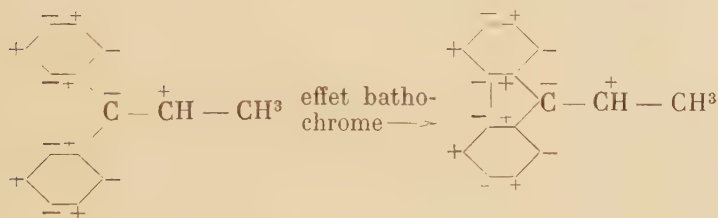
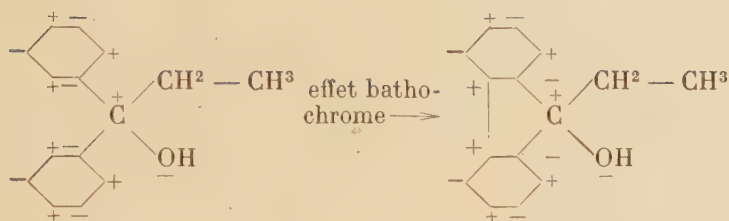


b) *Changement de densité et influence de la polarité.*



c) *Influence de la polarité.*

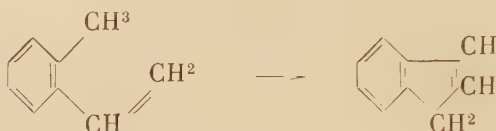




(1) RAMART-LUCAS et BIQUARD, *Bull. Soc. Chim. France*, 1936, t. 3, p. 431.

(2) Exemple tiré de l'ouvrage de MARTINET. *Couleur et constitution chimique*, Doin éd., 1924.

d) *La densité des chromophores conjugués reste constante et il n'y a pas d'influence de polarité.*



Les deux courbes d'absorption du méthylstyrolène et de l'indène sont très voisines (déplacement de l'ordre de 25° Å) (1).

Influence du solvant, du pH, de la concentration, dans l'absorption des thioniums.

Nous avons déterminé l'absorption du chlorure de tri[diméthyl-3-4 phényl] thonium en solution aqueuse et dans l'éthanol; en solution aqueuse à différents pH (de 1 à 8) et pour des concentrations variant de $\frac{M}{250}$ à $\frac{M}{2000}$; pour toutes ces déterminations les courbes sont pratiquement identiques.

(1) RAMART-LUCAS et HOCH, *Bull. Soc. Chim. France*, 1935, t. 2, p. 327.

CHAPITRE III

SPECTRES RAMAN

Considérons un milieu transparent, éclairé par un flux monochromatique de fréquence ν_0 , examinons la lumière réémise dans toutes les directions, nous pouvons distinguer (1) :

1° La lumière provenant de la diffusion moléculaire. On observe dans ce cas :

a) un élargissement dissymétrique de la raie incidente (élargissement de l'ordre de un dixième d'angström dans les liquides) et un déplacement apparent vers le rouge de quelques centièmes d'angström; *b)* de part et d'autre de la raie incidente, un spectre, continu dans les liquides, composé de raies très fines dans les gaz.

2° La lumière provenant de l'effet Raman. En 1928, RAMAN a observé la présence de radiations de fréquence $\nu_0 \pm \nu_1, \nu_0 \pm \nu_2$.

Il y a donc deux raies symétriques, au point de vue de la fréquence de la radiation incidente. Mais les raies négatives $\nu_0 - \nu_1$, situées vers les grandes longueurs d'onde sont plus intenses que les raies positives $\nu_0 + \nu_1$. Aussi n'observe-t-on pratiquement que les raies négatives.

Si λ_0 est la longueur d'onde de la lumière dans le vide,

(1) CABANNES, *Les Lois expérimentales de l'effet Raman* (Revue d'Optique, 1929, t. 8, p. 461).

CABANNES, *Effet Raman*. Librairie Hermann, Paris, 1930.

et c la vitesse de la lumière dans le vide, on a $\nu = \frac{c}{\lambda_0}$.

Généralement, les raies Raman sont exprimées en nombre d'ondes. Le nombre d'ondes η par unité de longueur est l'inverse de la longueur d'onde dans le vide $\eta = \frac{1}{\lambda_0}$.

Rappelons brièvement quelques propriétés des spectres Raman.

Les nombres ν_1, ν_2 ou fréquences Raman sont indépendantes de la fréquence de la lumière incidente et sont caractéristiques d'un corps donné. L'ensemble des nombres ν_1, ν_2 ou η_1, η_2 constitue le spectre Raman du corps considéré.

Les raies Raman sont peu influencées par les conditions physiques : changement d'état, variation de température. L'étude des corps à l'état solide est très délicate, par suite des réflexions parasites à la surface des cristaux. Les travaux les plus nombreux ont été effectués sur des corps à l'état liquide ou en solution.

La plupart des corps que nous avons étudiés sont solides à la température ordinaire et nous avons opéré sur les produits fondus ou en solution. Aussi croyons-nous utile de résumer les travaux relatifs à l'influence des changements d'états et aux mélanges. Le spectre d'un mélange est en général la superposition des spectres des constituants (1). DADIEU et KOHLRAUSCH (2) ont étudié des mélanges de méthanoïque avec quelques solvants, le spectre conserve son allure; il y a déplacement ou dédoublement de quelques raies, ces variations peuvent être attribuées à une polymérisation, à une association moléculaire, à une ionisation. Plusieurs auteurs ont étudié des mélanges

(1) BOURGUEL et PIAUX, *Bull. Soc. Chim. France*, 1932, t. 51, p. 1041.

(2) DADIEU et KOHLRAUSCH, *Zeitschrift für physik.*, 1930, t. 31, p. 514.

d'acides, d'acides et d'eau pour rechercher l'état des constituants (1).

Les raies RAMAN de l'azote, de l'oxygène (2) à l'état liquide ou gazeux ne diffèrent que de quelques unités cm^{-1} . Pour l'éthylène (3) liquide ou gazeux, les raies 1340 et 1620 ne sont pas influencées par le changement d'état, par contre les raies de fréquences voisines de 3.000 sont fortement influencées.

La fréquence provenant de la fonction $>\text{C}=\text{O}$ passe de 1650 (état solide) à 1657 (état liquide) dans la diphénylméthanone (4).

La fréquence des raies 983, 992, 1177 et 1605 du benzène diminue de 1 à 2 cm^{-1} , dans le passage de l'état liquide à l'état solide (5).

GROSS et VUKS (6) ont montré « qu'au voisinage de la raie Rayleigh lors du passage de l'état cristallin à l'état liquide, les raies s'élargissent en un spectre continu ».

Relations entre le spectre Raman et la constitution.

Comme nous l'avons dit précédemment, le spectre Raman est caractéristique d'un corps donné, mais on a rapidement dégagé quelques relations entre la constitution et le spectre Raman.

Considérons un exemple très simple : Soient RH un carbure saturé aliphatique et RX un dérivé monosubstitué (X pouvant être un atome ou un groupe d'atomes).

(1) Voir, par exemple : MÉDARD, *C. R.*, 1933, t. 197, p. 582; BAUER, MAGAT, DE SILVEIRA, *C. R.*, 1933, t. 197, p. 313.

(2) RASETTI, *Nature*, 1929, t. 124, p. 90.

LENNAN, LEOD, *Nature*, 1929, t. 123, p. 160.

(3) DICKINSON, DILLON, RASETTI, *Phys. Rev.*, 1929, t. 34, p. 582.

DAURE, *Ann. Phys.*, 1929, t. 12, p. 375.

(4) KRISHNAMURTI, *Nature*, 1930, t. 125, p. 463.

(5) EPSTEIN et STEINER, *Z. Phys. Chem.*, 1934, t. 26, p. 151.

(6) GROSS et VUKS, *Journal de Physique*, 1936, t. 7, p. 114.

Étudions les spectres Raman de composés RX , on retrouve presque toujours les raies caractéristiques du radical R , mais il y a de plus des raies provenant de la liaison $C-X$ et du substituant X . Les fréquences caractéristiques du substituant X se trouveront vraisemblablement dans un composé $R'X$.

Liaison $C-S$: éthylthiol : 659 butylthiol (normal) : 656
 propylthiol : 652 butylthiol (iso) : 670

A titre d'exemples, reproduisons les tableaux publiés par KOHLRAUSCH (1).

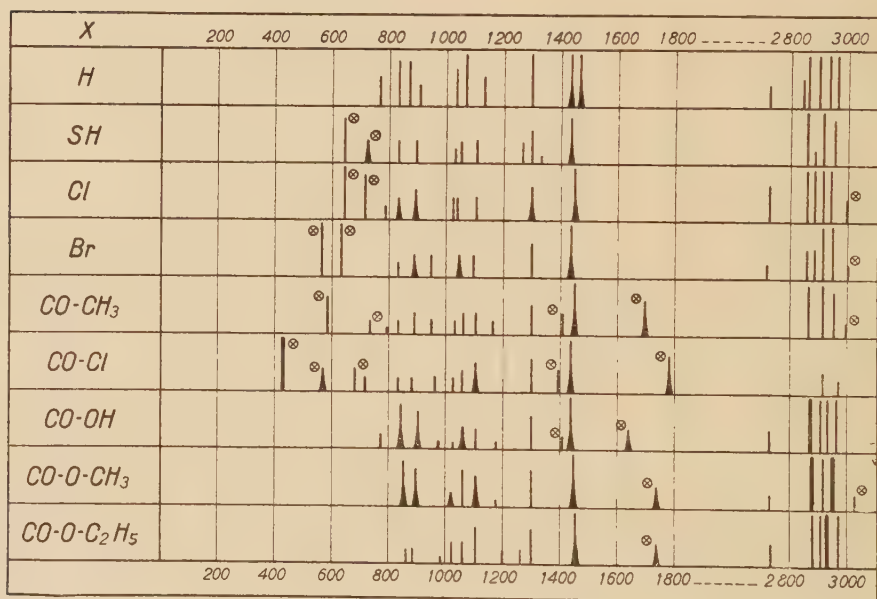


Fig. 1.

Spectres Raman des dérivés du pentane : $C^5H^{11}X$.

Les lignes marquées d'un astérisque n'appartiennent pas au spectre d'oscillation de la chaîne : $C^5 - H^{11}$.

(1) KOHLRAUSCH, *Effet Raman et structure moléculaire*. Centre de documentation universitaire, 1935.

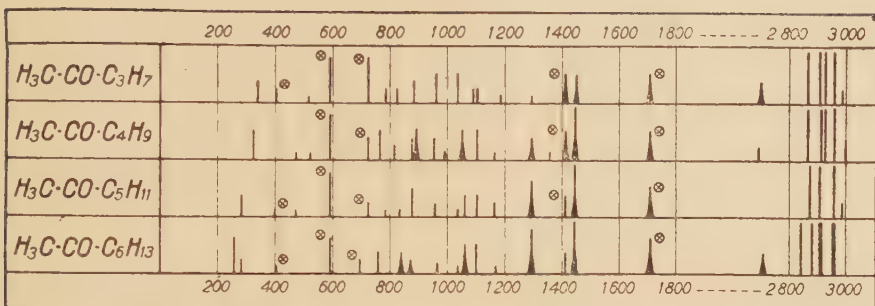


Fig. 2.

Les raies marquées d'un astérisque appartiennent au groupement $C = CO - CH^3$

Examinons des cas plus complexes présentant des analogies avec ceux que nous étudierons dans notre travail. L'éthylène possède une raie à 1623, attribuée à la liaison $C = C$. Cette fréquence se retrouve plus ou moins déplacée dans les éthyléniques.

Dans les composés du type $CH^2 = CH - R$, la fréquence de la liaison $C = C$ varie de 1647 à 1598. Les radicaux CH^3 , CH^2OH , $CHOH$ augmentent la fréquence, alors que les radicaux CO^2H , CH^2Br , H , CH , diminuent la fréquence (1).

Le cas est plus complexe quand il y a plusieurs substitutions, mais on retrouve toujours une raie vers 1600.

Dans le cas de composés $CH^2 = CH - CH^2R$, la fréquence est de 1642 ± 1 .

Ces exemples nous montrent l'influence de la position relative des groupements fonctionnels. Nous allons examiner le cas de la conjugaison des doubles liaisons.

I. — Conjugaison des doubles liaisons.

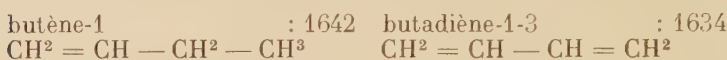
La conjugaison de deux groupements $CH = CH$, du groupement $CH = CH$ avec une fonction $C = O$ provoque

(1) BOURGUEL, *Bull. Soc. Chim. France*, 1933, t. 53, p. 495.

un accroissement de l'intensité des raies du spectre par rapport à des corps du même type, mais ne possédant pas de conjugaison (1).

Conjugaison de deux fonctions C = C.

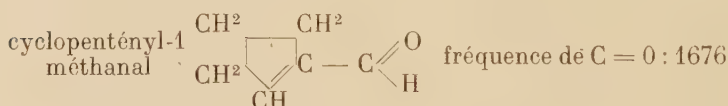
Comparons les spectres du pentène et du butadiène-1-3, nous avons comme fréquence des raies éthyléniques (2) :



Conjugaison de la liaison C = C avec la fonction C = O.

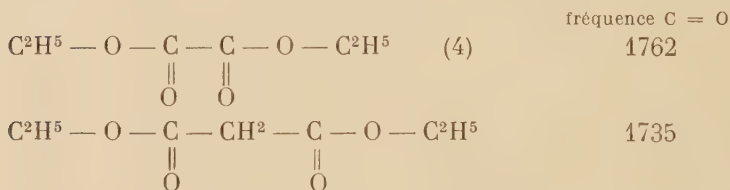
	fréquence de C = C	fréquence de C = O
Acroléine $\text{CH}^2 = \text{CH} - \text{CHO}$ (2)	1618	1692
$\text{CH}^2 = \text{CH}^2 - \text{CH}^3$	1642	
$\text{CH}^3 - \text{CH}^2 - \text{CHO}$		1720

En étudiant des dérivés du cyclopentène, PIAUX (3) a obtenu des résultats analogues :



Conjugaison de deux fonctions C = O.

Il y a dans ce cas élévation de la fréquence :



Il peut y avoir conjugaison entre les doubles liaisons du noyau benzénique et les groupements C = C, C = O.

(1) BOURGUEL, *C. R.*, 1932, t. 195, p. 312.

KOHLRAUSCH, *Der. Smekal-Raman Effekt.*

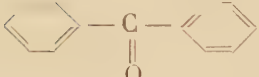
PIAUX, *Thèse Doctorat, Paris*, 1935.

GREY, *Bull. Soc. Chim. France*, 1935, t. 2, p. 1044.

(2) BOURGUEL, *C. R.*, 1931, t. 194, p. 1736.

(3) PIAUX, *Ann. Chim.*, 1935, t. 4, p. 147.

(4) DADIEU et KOHLRAUSCH, *Monatsh.*, 1930, t. 55, p. 201.

$\text{CH}^3 - \text{CO} - \text{CH}^3$ (1)	fréquence C = O
	1712
 $-\text{C}(=\text{O}) - \text{CH}^3$ (2)	1679
 (3)	1652

II. — Conjugaison de doubles et de triples liaisons.

Pour donner plus de généralités à ces exemples de conjugaison, citons quelques cas de conjugaison entre double et triple liaison.

Comparons les fréquences provenant de la liaison $\text{C} \equiv \text{N}$ dans :

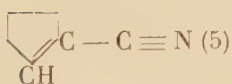
$\text{CH}^2 = \text{CH} - \text{CH}^2 - \text{C} \equiv \text{N}$	fréquence $\text{C} \equiv \text{N}$
	2259
$\text{CH}^3 - \text{CH} = \text{CH} - \text{C} \equiv \text{N}$ (4)	2230

Examinons la fréquence de la raie éthylénique des nitriles crotoniques cis et trans et des pentènes-2 correspondants

nitriles crotoniques	pentènes-2
$\text{CH}^3 - \text{CH} = \text{CH} - \text{C} \equiv \text{N}$	$\text{CH}^3 - \text{CH} = \text{CH}^2 - \text{C}^2\text{H}^5$
cis : 1628	cis : 1658
trans : 1645	trans : 1674

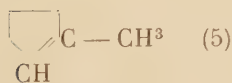
FRÉQUENCE
éthylénique

FRÉQUENCE
 $\text{C} \equiv \text{N}$



1615

2218



1651

- (1) DADIEU KOHLRAUSCH, *Monatsh*, 1931, t. 57, p. 225.
 (2) Id., *ibid.*, 1929, t. 52, p. 379.
 (3) Id., *ibid.*, 1929, t. 53-54, p. 282.
 (4) HEMPTINNE et WOUTERS, *Chemische Zentralblatt*, 1934, t. 2, p. 2181.
Annales Société des Sciences de Bruxelles, série B, 1933, t. 53, p. 215.
 (5) PIAUX, *Ann. Chim.*, 1935, t. 4, p. 207.

$\text{CH}^3 - \text{CH}^2 - \text{C} \equiv \text{N}$	FRÉQUENCE $\text{C} \equiv \text{N}$ 2252
 $- \text{C} \equiv \text{N}$ (1)	2224
$\text{C}^6\text{H}^5 - \text{C} \equiv \text{C} - \text{CH}^3$	FRÉQUENCE $\text{C} \equiv \text{C}$ 2214 (2)
$\text{CH}^3 - \text{C} \equiv \text{C} - \text{CH}^3$	2253 (2)

III. — Les doubles liaisons ne sont plus conjuguées.

Comparons les composés suivants :

(I) butadiène-1-3 $\text{CH}^2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}^2$.	FRÉQUENCE $\text{C} = \text{C}$ 1684
(II) pentadiène-1-4 $\text{CH}^2 = \text{CH} - \text{CH}^2 - \text{CH} = \text{CH}^2$ (3).	1644
(III) hexadiène-1-5 $\text{CH}^2 = \text{CH} - \text{CH}^2 - \text{CH}^2 - \text{CH} = \text{CH}^2$ (3).	1641
(IV) butène-1	1642

Les spectres des composés II, III et IV ont des intensités de même ordre et des fréquences voisines pour la raie attribuée à $\text{C} = \text{C}$.

Les caractéristiques de la conjugaison se perdent.

Dans les carbures alléniques $\text{R} - \text{CH} = \text{C} = \text{CH} - \text{R}$, la fréquence éthylénique se trouve abaissée à 1070 (4). CABANNES (5) en a donné l'explication théorique.

Vibrations isolées.

Si l'on admet que la vibration mise en évidence par l'effet Raman provient des oscillations des noyaux atomiques de masses m_1 et m et si la force de rappel F est proportionnelle à l'élongation x , on peut poser :

$$F = f \cdot x.$$

(1) KOHLRAUSCH et PONGRATZ, *Monatsh.*, 1933, t. 63, p. 427; *Monatsh.*, 1934, t. 64, p. 361 et 374.

(2) CREDY, *Ann. Chim.*, 1935, t. 4, p. 73.

(3) PIAUX, *Ann. Chim.*, 1935, t. 4, p. 200.

(4) BOURGUEL et PIAUX, *C. R.*, 1931, t. 193, p. 1333.

(5) CABANNES, *C. R.*, 1932, t. 194, p. 708.

La fréquence ν du mouvement est donnée par la relation.

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{f}{\mu}}$$

μ étant la masse réduite, $\mu = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}$.

Si N est le nombre d'Avogadro, V la vitesse de la lumière et n les nombres d'ondes en cm^{-1} , M_1 , M_2 les masses atomiques, il vient en posant $\frac{1}{M} = \frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2}$.

$$n^2 = \frac{N}{4\pi^2 V^2} \frac{f}{M} = \frac{10^2}{5,86} \times \frac{f}{M}.$$

Les forces f ont été calculées dans un certain nombre de cas (1). On doit remarquer les faits suivants : les simples liaisons entre le carbone et l'oxygène, le soufre, donnent des valeurs de $f \times 10^5$ comprises entre 2,15 et 5,0.

Simple liaisons H-Br, H-S. Valeurs de $f \times 10^5$ comprises entre 3,6 et 6,3.

Les doubles liaisons, pour des éléments de poids atomiques voisins C, O, N donnent des valeurs de $f \times 10^5$ comprises entre 9,4 et 11,9.

Pour les triples liaisons, $f \times 10^5$ varie entre 16,4 et 22.

Plus récemment DADIEU et KOHLRAUSCH ont donné pour la liaison C = S la valeur $f \times 10^5 = 8,0$ (déduite de CS²) (2).

L'oxygène ayant un poids atomique voisin de celui du carbone, en première approximation, la force de liaison pour une double liaison S = O sera comprise entre 8 et 10 (3). Si nous calculons n , nous trouvons que la fréquence n pour une double liaison S = O serait comprise entre 1400 ($f = 10 \times 10^{-5}$) et 1200.

(1) KOHLRAUSCH, *Der Smekal-Raman Effect*, p. 154.

(2) DADIEU et KOHLRAUSCH, *Phys. Zeit.*, 1932, t. 33, p. 165.

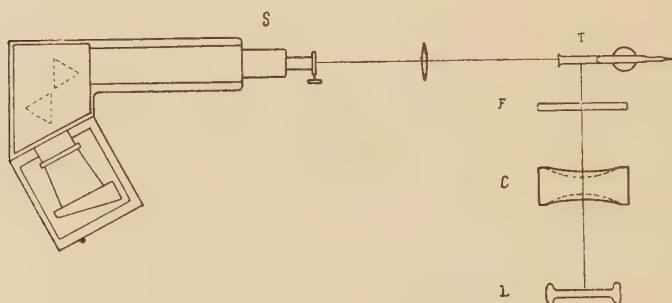
(3) DADIEU et KOHLRAUSCH donnent pour f la valeur $9,6 \times 10^{-5}$ (déduite de SO²), mais nous ne tiendrons pas compte de cette donnée, f ayant été calculé en supposant la formule O = S = O.

De plus, faisons remarquer que les raies situées entre 1400 et 1600 et provenant des doubles liaisons, sont intenses. Par exemple, dans les cétones aliphatiques, la raie située vers 1700 attribuée à la fonction $>C=O$ est une des plus intenses du spectre Raman de ces corps.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Appareillage.

Indiquons schématiquement le dispositif employé par MM. PRÉVOST et DONZELOT. Le montage utilise l'effet transversal. Le spectrographe a été construit par la Société générale d'Optique.



L : Lampe à vapeur de mercure.
F : Verre filtrant.
S : Spectrographe.

C : Condenseur.
T : Tube.

Fig. 1.

Pour déterminer les fréquences, il suffit de photographier sur la plaque un spectre de référence tel que celui du fer et de pointer les raies avec une machine à diviser. Si λ est la longueur d'onde correspondant à une raie Raman et λ_0 la longueur d'onde de la lumière incidente, on a

$$n = \frac{1}{\lambda_0} - \frac{1}{\lambda} \quad (1)$$

(1) Pour plus de détails, voir CABANNES : *Réunions de l'Institut d'Optique*, 1932.

La limite de précision de l'appareil est de ± 1 unité cm^{-1} . La précision des pointés dépend de la largeur de la raie et de l'intensité du fond continu. A titre de vérification les spectres sont déterminés avec les raies du mercure : 4047 et 4358.

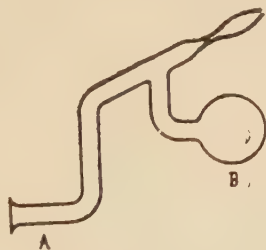
Le phénomène est peu lumineux et à titre d'indication disons que pour un appareil ouvert à F/4,7, les temps de pose sont de l'ordre de 6 à 18 heures, suivant la quantité de liquide dont on dispose et la nature des corps (influence de la conjugaison, par exemple). De plus l'étuve électrique utilisée pour les solides diminue le flux incident, donc le flux réémis. Avec un appareil très lumineux F/1, mais moins dispersif (précision ± 10 unités cm^{-1}), le temps de pose a pu être réduit à 10 minutes.

DONZELOT et BARRIOL (1) ont étudié les conditions d'éclairement d'un spectrographe pour l'effet Raman, il existe, étant donné le volume de la substance à étudier, des dimensions optima pour le tube contenant le liquide.

Purification des corps.

Lorsque la purification d'un corps est insuffisante, il se produit un fond continu très gênant. On élimine, en général, le fond continu en distillant le produit sous vide aussi poussé que possible (2) dans le tube d'observation, l'appareil étant scellé.

Ayant eu à opérer sur des produits difficiles à distiller, nous



Capacité de A : 3 à 5 cm^3 .

Fig. 2.

(1) DONZELOT et BARRIOL : Société Française de physique, section de Nancy, séance du 15 février 1936 (*Journal de Physique*, 1936, t. 7, p. 365).

(2) Il est indispensable d'utiliser une pompe à vide à l'huile. Dans certains cas, une seule distillation suffit, alors que pour d'autres corps, plusieurs distillations sont indispensables.

avons modifié légèrement le tube utilisé par DAURE et BOURGUEL.

Le produit placé en B est distillé à plusieurs reprises dans le tube d'observation A. Comme la plupart de nos produits distillent à température élevée, pour éviter toute surchauffe et pour obtenir une distillation régulière dont nous puissions régler la vitesse, nous avons utilisé un four électrique (Voir p. 50).

Pour éviter l'absorption lumineuse, il est nécessaire d'opérer sur des produits peu colorés. Le séléniure de phényle obtenu à partir du chlorure de diazobenzène est légèrement coloré en jaune. Pour obtenir un produit incolore, nous avons dû réduire la diphénylsélinone. Le tellurure de diphényle s'est coloré trop rapidement à la lumière de l'arc au mercure (quoique privé de son rayonnement ultra-violet), pour que nous ayons pu obtenir son spectre Raman. Quelques corps n'ont pu être distillés (diphénylmercure, diphénylsélinone, diphénylsulfine) nous avons alors opéré de la façon suivante :

1° *Diphénylmercure, diphénylsulfine*. — Les produits fondus ont été introduits dans le tube d'observation par filtration à travers un filtre de quartz.

Le fond continu assez intense ne nous a pas permis d'obtenir un spectre très détaillé.

2° *Diphénylsélinone*. — Ce produit se décompose légèrement à l'état fondu; nous avons alors préparé une solution à 20 % de diphénylsélinone dans le méthanol et sur le même cliché nous avons photographié le spectre Raman du solvant.

Nous nous sommes assurés de la stabilité de nos produits vis-à-vis de la chaleur. Pour cela, avant chaque détermination, nous avons chauffé, pendant une trentaine d'heures, un échantillon du produit en tube scellé (à une température

de 20° à 30° au-dessus du point de fusion, les tubes servant à ces essais et les tubes d'observation étant en pyrex). La diphénylsulfonone s'est colorée assez rapidement par chauffage (le point de fusion avant et après l'opération n'étant pas sensiblement modifié). Malgré l'emploi d'un spectrographe très lumineux, nous n'avons pu déceler que quelques raies.

Résultats.

Nous emploierons les notations suivantes pour fixer l'intensité relative des raies : (F.) forte; (a. F.) assez forte; (m.) moyenne; (f.) assez faible, (ff.) faible; (fff.) très faible; (l.) large.

Notons que ces intensités ne sont que très approximatives, des déterminations correctes nécessiteraient le tracé de la courbe de sensibilité de la plaque employée et un dépouillement au microphotomètre. Ces déterminations seraient très délicates, car elles exigeraient une source lumineuse d'intensité constante, de plus les émulsions photographiques très rapides ont des sensibilités très variables. A titre d'indication, les spectres ont été obtenus avec des plaques « Fulgur » Guilleminot.

Composés aliphatiques.

Monosulfure d'éthyle : (1)

306 (ff.), 333 (ff.), 380 (ff.), 635 (m.), 655 (m.), 690 (m. l.), 972 (f. l.), 1016 (fff.), 1043 (ff.), 1072 (ff.), 1155 (?), 1424 (f.), 1445 (f.), 2925 (m.), 2961 (m.).

(1) Les spectres Raman de ces composés demandent à être étudiés avec la plus grande prudence en raison des impuretés difficiles à éliminer, d'une part, et à cause de la possibilité de desmotropie, d'autre part. Nous nous proposons de préciser, par la suite, certaines raies, signalées par exemple, avec un point d'interrogation.

Le spectre de ce corps a été déjà déterminé par MATOSSI, et ABERHOLD (1) par THATTE et GANESAN (2).

Disulfure d'éthyle : (3)

183 (f. l.), 509 (f.), 526 (ff.), 642 (m.), 667 (f.), 967 (fff.), 1046 (fff.), 1142 (?), 1155 (?), 1421 (ff.), 1446 (ff.), 2873 (m.), 2923 (m.), 2955 (f.).

VENKATESWARAN a déterminé le spectre Raman du disulfure d'éthyle (4).

Trisulfure d'éthyle : (3)

155 (m. l.), 207 (m. l.), 329 (ff.), 363 (fff.), 483 (a. F.), 497 (m.) 639 (a. F.), 666 (f.), 970 (ff.), 1024 (fff.), 1046 (f.), 1154 (?), 1249 (fff.), 1373 (fff.), 1417 (f.), 1446 (f.), 2864 (f.), 2925 (f.), 2961 (m.).

Récemment PAI (5) a étudié le spectre Raman de ce produit.

Diéthylsulfinoë.

272 (fff.), 309 (f.), 345 (a. F.), 378 (m.), 404 (fff.), 627 (m. l.), 652 (m. l.), 681 (f.), 873 (f.), 968 (m. l.), 1018 (diffuse), 1069 (diffuse), 1106 (m.), 1383 (fff.), 1416 (m.), 1453 (m.), 2912 (a. F.), 2961 (a. F.).

Diéthylidisulfinoë.

190 (fff.), 286 (f.), 394 (ff.), 417 (f.), 484 (f.), 550 (f.), 604 (ff.), 638 (ff.), 659 (fff.), 700 (m.), 1058 (ff.), 1121 (m.), 1170 (?), 2934 (m.), 2975 (m.).

Diéthylsulfone (6).

315 (ff.), 340 (ff.), 359 (ff.), 412 (f. l.), 487 (f. l.), 506 (f.), 544 (fff.), 636 (f.), 659 (f.), 692 (ff.), 725 (ff.), 978 (f.), 1061 (f. l.), 1119 (m.), 1307 (fff.), 1345 (fff.), 1412 (a. F.), 1450 (a. F.), 2931 (m.), 2977 (m.).

(1) MATOSSI et ABERHOLD, *Z. für phys. Chem.*, 1931, t. 68, p. 683.

(2) THATTE et GANESAN, *Nature*, 1931, t. 127, p. 306, *Philos. Mag.* 1933, t. 15, p. 51.

(3) Voir note 1, page 137.

(4) VENKATESWARAN, *Indian J. physics.*, 1931, t. 6, p. 51.

(5) PAI, *Indian J. Physics*, 1935, t. 9, p. 231.

(6) MÉDARD et MARCHAND, *C. R.*, 1936, t. 202 p. 320. — L'auteur n'indique que la raie 422.

Composés du type $C^6H^5 - X - C^6H^5$.

Diphényle (1) (2).

141 (f.), 267 (ff.), 316 (fff.), 405 (f.), 610 (f.), 739 (f.), 776 (ff.), 834 (ff.), 1001 (a. F.), 1029 (ff.), 1156 (ff.), 1187 (fff.), 1281 (F.), 1503 (f.), 1589 (a. F.), 1609 (F.).

Nous avons employé, pour la préparation du diphényle, le mode opératoire indiqué par JOB et REICH (). Le procédé consiste à faire réagir la quantité théorique de chlorure ferrique sur une solution de bromure de phénylmagnésium dans l'oxyde d'éthyle anhydre. On a l'équation :

$$2 FeCl^3 + 6 C^6H^5 Mg Br \longrightarrow 2 Fe + 6 Mg Br Cl + 3 C^6H^5 - C^6H^5$$

On verse goutte à goutte une solution de chlorure ferrique anhydre dans l'oxyde d'éthyle dans la solution de bromure de phénylmagnésium. La réaction est très violente et l'addition de chlorure ferrique terminée on chauffe au bain-marie. On verse la masse sur de l'eau glacée, acidifiée par de l'acide sulfurique. On sépare la couche étherée et on extrait les eaux d'hydrolyse à l'oxyde d'éthyle. Par distillations, on obtient du diphényle sensiblement pur (rendement : 75 %). Le produit est purifié par cristallisations dans l'éthanol.

Diphénylméthane :

199 (f.), 234 (f.), 286 (fff.), 547 (ff.), 599 (fff.), 617 (f.), 734 (f.), 813 (f. l.), 840 (?), 1000 (F.), 1026 (m.), 1155 (f. l.), 1184 (f. l.), 1325 (fff.), 1436 (fff.), 1583 (f.), 1601 (m.), 2909 (m.), 3054 (m.).

Nous avons tenu à étudier ce corps, les résultats publiés étant contradictoires (4) (5). En particulier E. CRIGLER

(1) DADIEU et KOHLRAUSCH, *Monatsh.*, 1930, t. 55, p. 201.

(2) WOOD, *Phys. Rev.*, 1930, t. 36, p. 1431.

(3) JOB et REICH, *C. R.*, 1923, t. 177, p. 1439.

(4) DADIEU, PONGRATZ et KOHLRAUSCH, *Akad. Wiss. Wien, Abt. II a*, t. 140, p. 647.

(5) CRIGLER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1932, t. 54, p. 4199.

signale des raies à 971 et 1659 que nous n'avons pas trouvées et qui semblaient d'ailleurs ne pas devoir être attendues.

Diphénylméthanol.

614 (f.), 1000 (a. F.), 1602 (a. F.), 3059 (m.).

Oxyde de phényle (1).

219 (ff.), 248 (ff.), 307 (ff.), 565 (fff.), 615 (f. l.), 747 (f. l.), 795 (fff.), 863 (fff.), 1001 (F.), 1019 (f.), 1158 (m. l.), 1195 (m. l.), 1453 (fff.), 1538 (fff.), 1593 (a. F.), 3062 (a. F.), 3257 (m.).

Sulfure de phényle.

187 (f.), 216 (f.), 270 (ff.), 410 (fff.), 516 (fff), 614 (m.), 692 (m. l.), 999 (F.), 1023 (m.), 1081 (ff.), 1092 (a. F. l.), 1155 (f.), 1180 (ff.), 1327 (fff.), 1440 (fff.), 1475 (fff.), 1580 (F.), 3057 (m.), 3157 (m.).

Sélénure de phényle.

175 (m. l.), 201 (m. l.), 249 (f. l.), 318 (a. F. l.), 612 (m.), 668 (m.), 999 (F. F.), 1021 (a. F.), 1067 (fff.), 1078 (a. F.), 1157 (m.), 1180 (f.), 1325 (fff.), 1577 (F.), 3054 (F.), 3155 (ff.), 3207 (ff.).

Diphénylsulfinone.

203 (fff.), 250 (f.), 293 (f.), 351 (ff.), 609 (m.), 632 (fff. l.), 997 (F.), 1018 (f.), 1085 (f.), 1154 (ff.), 1443 (ff.), 1438 (fff.), 1464 (ff.), 1510 (ff.), 1574 (a. F.), 3054 (m.).

Diphénylsulfone.

613 (m.), 999 (a. F.), 1106 (fff.), 1297 (?), 1581 (a. F.), 3065 (m.).

Diphénylséléninone.

610 (f.), 665 (f.), 999 (F.), 1022 (f.), 1160 (?ff), 1210 (?ff.), 1576 (F.), 3060 (m.).

Diphénylmercure.

158 (fff.), 210 (fff.), 651 (fff.), 704 (fff.), 998 (a. F.), 1019 (ff.), 1574 (a. F.), 3049 (m.).

(1) DADIEU et KOHLRAUSCH, *Monatsh.*, 1931, t. 57, p. 225.

Composés du type $C^6H^4 - C^6H^4$.

X

Oxyde de diphénylène.

294 (f.), 424 (fff.), 518 (fff.), 555 (m.), 734 (fff.), 743 (a. F.), 845 (m.), 1007 (a. F.), 1101 (f.), 1109 (fff.), 1147 (m.), 1239 (F.), 1304 (a. F.), 1343 (m.), 1440 (f.), 1470 (fff.), 1484 (f.), 1573 (fff.), 1592 (?), 1630 (F.).

Sulfure de diphénylène. (a)

210 (fff.), 275 (fff.), 407 (f.), 493 (fff.), 695 (f.), 1019 (a. F.), 1061 (fff.), 1128 (f.), 1156 (fff.), 1196 (fff.), 1223 (f.), 1303 (f.), 1310 (a. F.), 1470 (m.), 1553 (ff.), 1592 (F.).

Les résultats sont représentés schématiquement dans les figures 3, 4 et 5.

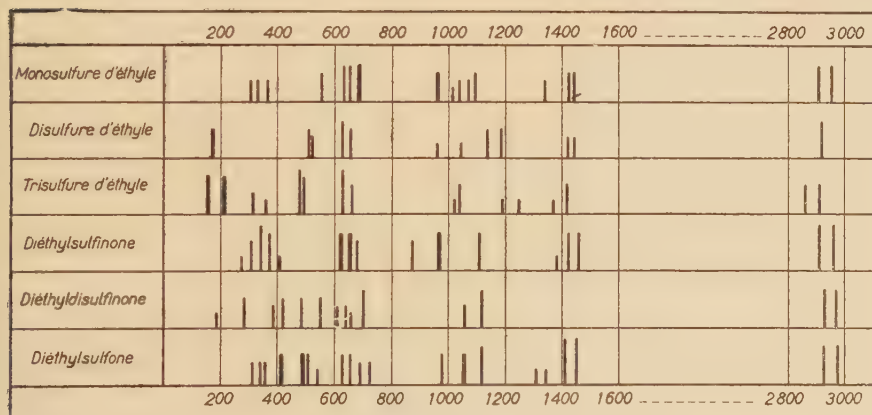


Fig. 3.

Liaisons C-S.

L'éthane présente les raies suivantes : 990, 1460, 2890, 2950 (1).

La raie 1460 est attribuée à la déformation de CH (2).

Comparons les spectres de l'éthylthiol (3) et du sulfure

(a) Diphenylsulfone : 1257 (f.), 1457 (f.), 1635 (m.).

(1) DAURE, *Ann. phys.*, 1929, t. 12, p. 375.

(2) KOHLRAUSCH et KÖPPL, *Z. phys. Chem.*, B, 1934, t. 26, p. 211.

(3) VENKATESWARAN, *Indian J. physics*, 1930, t. 5, p. 169.

d'éthyle, nous trouvons les raies communes suivantes : 333, 655, 690 (qui se trouve dans le propylthiol), 1043. Ces raies

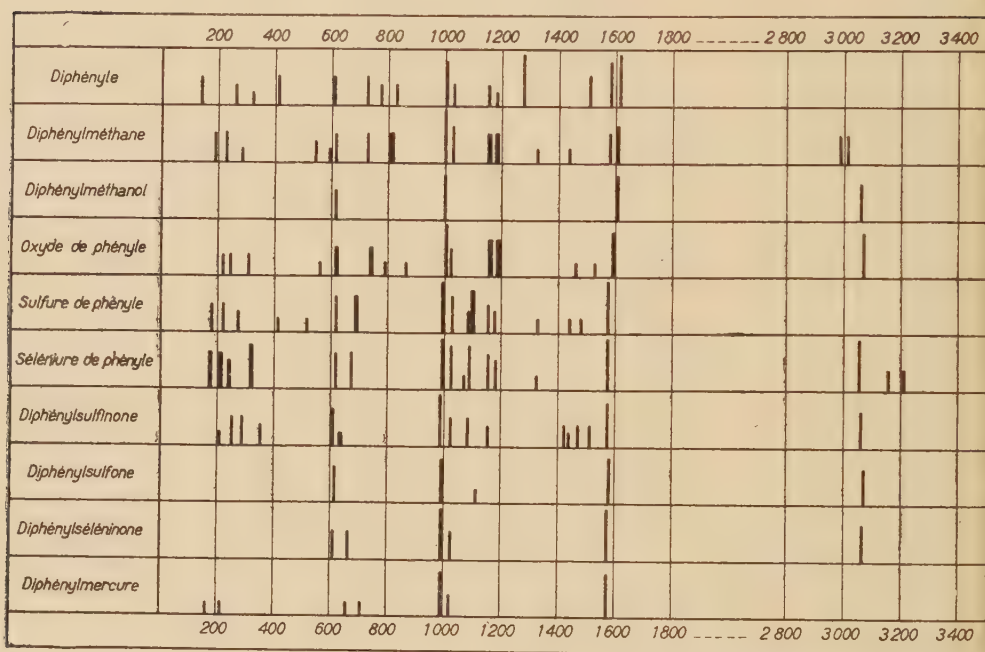
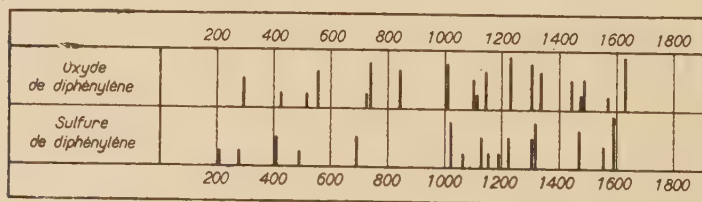


Fig. 4.



La hauteur des traits est proportionnelle à l'intensité des raies.

Fig. 5.

se retrouvent dans la diéthylsulfonone, dans la diéthylsulfone, dans le disulfure et le trisulfure d'éthyle.

De même comparons les spectres du benzenthioïl (1) et du sulfure de phényle, nous remarquons les raies suivantes : 187, 270, 410, 692, 1092. Ces raies 187, 270, 1092 se retrouvent dans la diphénylsulfinone. Il semble d'autre part que l'on puisse attribuer les premières raies des spectres de l'oxyde de phényle (219, 248, 307), du sulfure de phényle (187, 216, 270), du sélénure de phényle (175, 201, 249) aux liaisons C—O, C—S, C—Se.

Ce point de vue est étayé par le fait qu'elles paraissent se déplacer ensemble quand on va de l'élément le plus léger à l'élément le plus lourd.

Ces raies se trouvent déplacées d'environ 20 unités dans la diphénylsulfinone et on observe des raies à 182 et 282 dans le benzenthioïl, à 183 dans le disulfure d'éthyle.

Dans le cas du sulfure d'éthyle, nous devons également noter la présence de trois raies 306, 333, 380, les intervalles entre ces raies étant sensiblement identiques à ceux trouvés pour les raies 187, 216, 270 du sulfure de phényle.

Constitution des sulfinones.

Le spectre de la diéthylsulfinone comparé à celui du sulfure d'éthyle ne laisse apparaître que les raies suivantes : 272 (fff.), 404 (fff.), 873 (f.), 1383 (fff.). Seule la raie 1383 pourrait être attribuée à une double liaison S = O, mais elle est très peu intense.

De même, par comparaison des spectres de la diphénylsulfinone et du sulfure de phényle, nous avons les raies suivantes : 203 (fff.), 250 (f.), 293 (f.), 351 (ff.), 632 (fff. l.), 1413 (ff.).

La raie 1413, peu intense, ne semble pas devoir être attribuée à une double liaison S = O.

(1) VENKATESVARAN, *Indian J. physics*, 1930, t. 5, p. 169.

Constitution des sulfones.

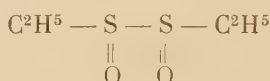
De la comparaison des spectres de la diéthylsulfone et du sulfure d'éthyle, nous devons retenir les raies : 359 (ff.), 412 (f. l.), 487 (f. l.), 1307 (fff.). Ces raies ne semblent pas devoir être attribuées à des doubles liaisons entre l'oxygène et le soufre.

Constitution de la diéthyldisulfonone.

Dans le spectre de ce corps nous devons considérer les raies suivantes, qui ne se trouvent pas dans le spectre du disulfure d'éthyle.

286 (f.), 394 (ff.), 417 (f.), 484 (f.), 550 (f.), 604 (ff.), 700 (m.).

Nous ne trouvons aucune raie attribuable à des doubles liaisons. Le spectre de la diéthyldisulfonone présente sensiblement la même intensité que celui du disulfure, il semble donc que la formule :



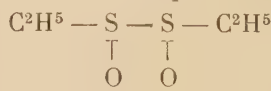
ne soit pas à retenir.

Comparons le spectre de ce corps à ceux de l'oxyde de méthyle et du méthanol pour nous assurer qu'il n'y a pas de liaisons C—O. Nous ne trouvons comme raies sensiblement communes : 417 (426 dans l'oxyde d'éthyle) et 1058 (1046 dans le méthanol).

La raie 417 est attribuable dans la diéthylsulfonone à la liaison S-O, car nous la retrouvons dans le chlorure de thionyle (443), le sulfite diméthylque (410), à 408 dans le chlorure de sulfuryle.

Quant à la raie 1058, nous la retrouvons sensiblement avec la même intensité, à 1045 dans le disulfure d'éthyle.

Il nous paraît normal d'adopter la formule :



Constitution du trisulfure d'éthyle.

Les résultats obtenus dans l'étude du spectre Raman sont légèrement différents de ceux publiés par PAI (1). Ce fait doit provenir, d'une part de la difficulté de purification de ces polysulfures, et, d'autre part, il semble que le trisulfure d'éthyle présente plusieurs formes desmotropiques, l'équilibre, entre ces formes, dépendant de la température. Nous avons essayé de mettre en évidence cet équilibre par l'effet Raman, mais nous avons été gêné par la coloration jaune du produit.

Dans l'intervalle 300, 1200, les raies du trisulfure d'éthyle se retrouvent dans les spectres du mono et du disulfure d'éthyle, le spectre Raman ne met donc pas en évidence de double liaison entre les atomes de soufre et nous pouvons admettre les formules



Influence de la formation d'un troisième cycle.



Il y a un déplacement marqué des raies benzéniques :

Oxyde de phényle (I) : 1001-1593.

Oxyde de diphenylène (II) : 1007-1630.

Sulfure de phényle (I) : 999-1580.

Sulfure de diphenylène (II) : 1019-1592.

Diphénylsulfinone (I) : 1574.

Diphénylènesulfinone (II) : 1635.

(1) PAI, *Indian J. Physics*, 1935, t. 9, p. 231.

Comparaison avec le spectre infra-rouge.

Les mesures dans l'infra-rouge sont encore peu nombreuses.

Diphénylméthane.

Si nous convertissons les longueurs d'onde en nombres d'onde, nous obtenons pour le diphénylméthane les raies suivantes (1) :

700, 736, 1020, 1070

Seules les raies 736 et 1020 sont actives dans l'effet Raman.

Diphényle.

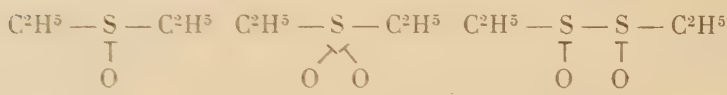
D'après les données de LAMBERT et LECOMTE (1) nous trouvons les raies infra-rouges 675, 695, 733, 785, nous retrouvons seulement les raies 733 et 785.

Sulfure de phényle (2).

D'après le spectre infra-rouge, nous trouvons une raie à 1470 (1475 : effet Raman).

Conclusions.

L'étude de l'effet Raman nous conduit à admettre les formules :



La liaison C-S sera caractérisée par une raie vers 630-650. Plus particulièrement, dans les composés aromatiques, nous devons considérer également les trois raies vers 190, 220, 270.

Ces raies se retrouvent à 218, 248, 307 dans l'oxyde de phényle et à 175, 201, 249 dans le sélénure de phényle.

(1) LAMBERT et LECOMTE, *Ann. Phys.*, t. 18, p. 329.

(2) BELL, *Ber. dtsch. Chem. Ges.*, 1927, t. 61, p. 1918.

ELLIS, *J. Am. Chem. Soc.*, 1928, t. 50, p. 2113.

La liaison S-O sera caractérisée par la raie 410 (1).

Par cyclisation, il y a un net déplacement des raies benzéniques.

D'autre part nous avons comparé les spectres Raman aux spectres infra-rouges et vérifié quelques nombres que nous avons indiqués.

(1) MÉDARD et MARCHAND attribuent cette fréquence au groupement $\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O} \end{smallmatrix} \text{S}$, mais nous retrouvons cette fréquence dans la diéthylsulfinone (MÉDARD et MARCHAND, *C. R.*, 1936, t. 202, p. 320).

CHAPITRE IV

PARACHOR

Relations entre la tension superficielle et quelques constantes physiques.

De nombreuses relations ont été proposées entre la tension superficielle et les constantes physiques d'un corps (densité, volume moléculaire, température critique). Nous allons indiquer rapidement les principales expressions valables pour les liquides non associés.

Nous désignerons par :

T_c : la température critique absolue.

T : la température absolue à laquelle se fait la mesure.

M : la masse moléculaire.

D : la densité du liquide.

d : la densité de la vapeur saturante. $\left\{ \begin{array}{l} \text{à la tempéra-} \\ \text{ture } T. \end{array} \right.$

γ : la tension superficielle.

V : le volume moléculaire.

K, k, C : des constantes.

θ_r : température réduite $\frac{T_c}{T}$.

BRÜNNER (1) donne la relation

$$\gamma = k (D - d) (T_c - T) \quad (\text{I})$$

L'équation de Van der Waals s'écrit (2) :

$$\gamma = K T_c^{\frac{1}{3}} p_c (1 - \theta_r)^{1,21} \quad (\text{II})$$

(1) BRÜNNER, *Pogg. Ann.*, 1847, t. 70, p. 481.

(2) VAN DER WAALS, *Z. phys. Chem.*, 1894, t. 13, p. 716.

K : constante universelle.

EÖTVÖS a établi la relation expérimentale suivante (1).

$$\gamma V^{\frac{2}{3}} = k_1 (T'_c - T) \quad (\text{III})$$

(T_c température voisine de la température critique)

(Pour les liquides normaux, k_1 varie entre 2,04 et 2,17, on admet $k_2 = 2,12$).

KATAYAMA (2) a modifié légèrement la formule précédente. Il écrit :

$$\gamma \left(\frac{M}{D-d} \right)^{\frac{2}{3}} = k_2 (T_c - T) \quad (\text{IV})$$

FERGUSON propose l'expression (3).

$$\gamma = K_1 (1 - \theta_r)^n \text{ avec } 1,19 < n < 1,248 \quad (\text{V})$$

Signalons les formules :

$$\text{de MAC LEOD (4)} \quad \gamma = C (D - d)^4 \quad (\text{VI})$$

$$\text{de SUGDEN (5)} \quad \gamma = K_2 (1 - \theta_r)^{1,2} \quad (\text{VII})$$

Ces formules ne sont pas indépendantes les unes des autres.

Considérons les équations IV et VII. La relation IV peut s'écrire :

$$\gamma^{1,2} \times \left(\frac{M}{D-d} \right)^{\frac{2}{3} \times 1,2} = k_2^{1,2} \times T_c^{1,2} (1 - \theta_r)^{1,2} \quad (\text{IV}')$$

D'où en divisant la relation (IV') par VII, il vient :

$$\frac{\text{IV}'}{\text{VII}} \quad \gamma^{0,2} \times \left(\frac{M}{D-d} \right)^{\frac{2}{3} \times 1,2} = \frac{k_2^{1,2}}{K_2} \times T_c^{1,2}$$

$$\gamma \times \left(\frac{M}{D-d} \right)^4 = \left(\frac{k_2^{1,2}}{K_2} \times T_c^{1,2} \right)^5 = C'$$

relation de MAC LÉOD.

(1) EÖTVÖS, *Wied. Ann.*, 1886, t. 27, p. 452.

(2) KATAYAMA, *Science reports of the Tohoku imp. Université*, 1916, t. 4, p. 373.

(3) FERGUSON, *Phil. Mag.*, 1916, [6], t. 31, p. 37.

(4) MAC LEOD, *Trans. Faraday Soc.*, 1923, t. 19, p. 38.

(5) SUGDEN, *J. Chem. Soc.*, 1924, t. 125, p. 32.

Id., *ibid.*, 1924, t. 125, p. 1167.

D'autre part VERSCHAFFELT a proposé la relation :

$$(D - d) = m D_c (1 - \eta_r)^{n'} \quad (\text{VIII})$$

n' est d'autre part voisin de $1/3$.

D'où en divisant l'expression VII par la relation précédente, élevée à la puissance 4, il vient

$$\frac{\gamma}{(D - d)^4} = \frac{K'}{m^4 D_c^4} = C'$$

relation de MAC LEOD.

SUGDEN a montré que la constante C' est calculable *a priori* si l'on connaît la constitution du corps étudié et son poids moléculaire.

C' peut s'écrire :

$$C' = \frac{P^4}{M^4}$$

Le parachor P est une somme d'incréments caractéristiques des atomes, des modes de liaison entre atomes et des particularités de structure et on a la relation fondamentale suivante :

$$P = \left(\frac{M}{D - d} \right) \times \gamma^{\frac{1}{4}}$$

En combinant l'équation de KATAYAMA et la formule de SUGDEN $P = \left(\frac{M}{D - d} \right)^{\frac{1}{4}} \gamma^{\frac{1}{4}}$, LAUTIE (1) a donné une autre formule à caractère additif.

$$L^4 = \left(\frac{M}{D - d} \right)^{\frac{10}{3}} (T_c - T)$$

avec

$$L = \frac{P}{1,207}$$

(1) LAUTIE, *C. R.*, 1934, t. 199, p. 932.

Remarquons que dans les expressions V et VIII, les exposants α et n' varient légèrement suivant les corps étudiés. D'autre part, si nous remplaçons les expressions II et IV, nous aurons :

$$\gamma \left(\frac{M}{D-d} \right)^{1/n} = C'$$

Il n'est pas donné, et nous n'avons effectué, que nous avons effectués, que l'expression $\left(\frac{M}{D-d} \right)^{1/n}$ ne soit pas rigoureusement indépendante de la température. Et d'après FERGUSON, il y a lieu d'écrire :

$$\gamma = C (D - d)^{n''}$$

n'' dépendant de la nature du corps, mais restant voisin de 4.

DESREUX (1) a calculé l'exposant n'' pour un grand nombre de corps et a trouvé des valeurs généralement inférieures à 4.

Modes de calculs du parachor.

Comme nous l'avons dit précédemment le parachor est une propriété additive, mais plusieurs systèmes d'incrémentes ont été proposés.

1^o SUGDEN (2) a indiqué les nombres suivants :

C : 4,8	liaison éthyénique :	23,2	cycle à 4 carbones :	11,6
H : 17,1	liaison acétylénique :	46,6	cycle à 5 carbones :	8,5
O : 20	liaison semi-polaire :	— 1,6	cycle à 6 carbones :	6,1
	ou valence d'activation			
S : 48,2				

Dans le calcul du parachor d'une substance, SUGDEN ne fait intervenir que les particularités de structure sui-

(1) DESREUX, *Bull. Soc. Chim. Belgique*, 1935, t. 35, p. 249.

(2) SUGDEN, *J. Chem. Soc.* 1924, t. 125, p. 1177.

vantes : double ou triple liaison par covalence, liaisons semi-polaires (ou liaisons par activation), cycles.

2° MUMFORD et PHILIPPS ont donné le système suivant (1) :

C : 9,2	double liaison : 19	cycle à 4 carbones : 6
H : 15,4	triple liaison : 38	cycle à 5 carbones : 3
O : 20	liaison « semi-polaire » : 0	cycle à 6 carbones : 0,8
S : 50		

Ces auteurs introduisent des termes pour les substitutions.

Substitution du type :

CHX² : — 3,0 substitution benzénique ortho : — 1,7

CX³ : — 6 benzénique méta : — 1,2

CX⁴ : — 9 para : — 1,1

(X = Cl, CN, etc)

3° SIPPEL (2) a proposé un système essentiellement différent.

Si nous examinons les valeurs données par SUGDEN, par MUMFORD et PHILIPPS, nous remarquons que l'incrément relatif à la triple liaison est sensiblement le double de celui relatif à la double liaison, et d'autre part les « liaisons semi-polaires » ont un incrément très faible (—1,6 ou 0). Supposons que dans le mode du calcul du parachor nous ne tenions pas compte des doubles liaisons et soient x_c et x_H les incréments relatifs au C et à l'H dans un tel mode de calcul.

D'après les données de SUGDEN, nous avons les valeurs suivantes :

Pour CH² : 39; pour CH = CH : 67

Nous avons donc $x_c + 2 x_H = 39$ $2 x_c + 2 x_H = 67$.

D'où : $x_H = 5,5$ $x_c = 28$.

(1) MUMFORD et PHILIPPS, *J. Chem. Soc.*, 1929, t. 135, p. 2112.

(2) SIPPEL, *Ber. dtsch. Chem. Ges.*, 1930, t. 63, p. 2185.

D'autre part, le parachor de l'éthylène, calculé d'après les constantes de Sugden, est de 101,2. Nous pouvons écrire

$$P_{CH^2} = c_{CH^2} - [2 x_c + 4 x_H] = 101,2 - 78 = 23,2$$

Ce sont les incréments indiqués par SIPPEL. De proche en proche, pour obtenir des valeurs correctes pour les composés cycliques, il suffira de changer la valeur des incréments relatifs aux cycles et si nous négligeons les « liaisons semi-polaires » les constantes pour le soufre et l'oxygène ne seront pas changées.

Étant donné un corps de formule brute $C_w H_x O_y N_z$, le parachor se calculera par la relation :

$$P = w . c + x . h + y . o + z . n + \Sigma + 23,2$$

Σ étant l'incrément relatif au cycle.

Cet auteur a indiqué également d'autres systèmes de calcul, basés sur des considérations analogues.

4^o Récemment HUNTER et SAMUEL (1) ont proposé des valeurs différentes pour les éléments à valence variable : S, P.

En ne faisant appel à aucune considération sur la théorie électronique de la valence, ces auteurs ont déduit du parachor de CS_2 , $SOCl_2$, SO_2Cl_2 , les valeurs suivantes pour le soufre : soufre divalent 69,7, soufre tétravalent 29,5, soufre hexavalent 13,9.

D'autre part, la double liaison ne possède pas d'incrément. Ces valeurs ont été déduites en utilisant les constantes atomiques de SUGDEN, pour le carbone, l'oxygène et le chlore.

Nous avons donc le choix entre quatre modes de calcul. 1^o Nous ferons remarquer que quoique les incréments donnés par SUGDEN et par MUMFORD et PHILIPPS soient parfois très différents, les parachors calculés par ces deux

(1) HUNTER et SAMUEL, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1935, t. 54, p. 117.

méthodes sont assez voisins ainsi que nous pouvons le remarquer dans le tableau ci-après. De plus, faisons remarquer que les incréments dont nous nous servirons le plus au cours de cette étude (soufre, oxygène, double liaison, « liaison semi-polaire ») ont des valeurs peu différentes dans les deux systèmes.

Prenons comme exemples :

	SUGDEN		MUMFORD ET PHILIPPS	
Sulfure de phényle. . . .	428		430	
Diphénylméthane	414		419	

	SUGDEN		MUMFORD ET PHILIPPS	
	avec O actif	avec liaison S = O	avec O actif	avec liaison S = O
Diphénylsulfinone	446,6	471	450	469
Diétylsulfinone	256,8	281,6	260,8	279,8

D'autre part, on peut éliminer ces divergences en comparant des corps de constitutions voisines : comme par exemple le sulfure de phényle et la diphénylsulfinone, la différence entre les parachors de ces deux corps ne provenant que de l'atome d'oxygène et de la nature de la liaison entre l'oxygène et le soufre.

Nous n'emploierons pas le système de SIPPEL pour les raisons que nous allons développer.

SIPPEL ne tient donc compte, comme influences constitutives, que de la seule présence de cycles. Cette conception est *a priori* assez curieuse. Dans le calcul des propriétés additives, telles que la réfraction moléculaire, la susceptibilité magnétique, il y a lieu de tenir compte de nombreuses influences constitutives (présence de doubles, de triples liaisons, conjugaison de doubles liaisons...). SUGDEN (1) a dû reconnaître l'existence d'influences constitutives dans le calcul du parachor. Citons également quel-

(1) SUGDEN, *Rapport de l'Institut Solvay*, 1931.

qués exemples : MUMFORD et PHILLIPS, comme nous l'avons indiqué, ont donné des termes correctifs. ALLEN et SUGDEN (1) ont déterminé la constante atomique du fluor par l'étude de dérivés aromatiques. DESREUX (2) a calculé les parachors de quelques dérivés fluorés aromatiques et aliphatiques et il a observé une bonne concordance en série aromatique, quant aux dérivés aliphatiques, le parachor calculé est inférieur au parachor observé. En série aliphatique et en série aromatique cet auteur a mis en évidence la dépression du parachor par accumulation de substitutions fluorées.

Pour les corps suivants : $\text{CH}(\text{NO}_2)^3$, $\text{C}(\text{NO}_2)^4$, C Br^1 , HAMICK et WILMUT (3) ont noté des différences sensibles entre les parachors observés et calculés d'après la méthode de MUMFORD et PHILIPPS.

Les recherches sur les influences constitutives pour le parachor sont encore trop peu nombreuses pour permettre d'établir des règles, mais elles nous permettent de dire que les conceptions de SIPPEL ne semblent pas devoir être retenues.

Les constantes proposées par HUNTER et SAMUEL ne semblent pas d'une application générale. En effet, si nous adoptons ce mode de calcul pour l'hexafluorure de soufre, nous devrions trouver [Incrément du fluor : 26,1 (4)]

$$\text{S}^{\text{VI}} + 6 \text{ F}_1 = 13,9 + 6 \times 26,1 = 170,5$$

PEARSON et ROBINSON (5) ont trouvé expérimentalement 143,3.

De l'exposé critique des systèmes de constantes, la

(1) ALLEN et SUGDEN, *J. Chem. Soc.*, 1932, p. 760.

(2) DESREUX, *Bull. Soc. Chim. Belgique*, 1935, t. 35, p. 249.

(3) HAMICK et WILMUT, *J. Chem. Soc.*, 1934, p. 33.

(4) ALLEN et SUGDEN, *J. Chem. Soc.*, 1932, p. 760.

(5) PEARSON et ROBINSON, *J. Chem. Soc.*, 1933, p. 1427.

conception de SUGDEN avec incréments différents suivant la nature des liaisons, nous semble seule devoir être retenue. Dans le cours de ce travail, les interprétations déduites du parachor sont en accord avec l'étude des autres propriétés physiques.

Relation entre le parachor et la « tension » des cycles.

Si l'on admet les conceptions de BAYER, les angles des valences subissent une déformation à la fermeture d'un cycle. Cette hypothèse a reçu le nom de théorie des tensions.

Ces tensions provoquent une variation du volume moléculaire et par suite du parachor (1). D'après MUMFORD et PHILIPPS, les différences entre les parachors observés et calculés, dans le cas de composés cycliques, proviennent des tensions intramoléculaires.

Les anomalies du parachor nous permettraient donc facilement de nous donner un ordre de grandeur de ces déformations. Il est, croyons-nous, nécessaire de faire les quelques remarques suivantes. Ainsi que nous l'avons montré dans notre introduction (2), l'équation de dimension du parachor est complexe, elle est nettement différente de celle du volume moléculaire. D'autre part, la détermination de ces tensions intramoléculaires sera surtout intéressante dans le cas de molécules complexes. Dès que le poids moléculaire, pour les composés organiques, atteint 150 à 200, on trouve des valeurs du parachor de l'ordre de 400, l'erreur absolue minimum sur des nombres aussi élevés est de ± 2 . De plus, ainsi que nous l'avons indiqué, les parachors calculés d'après les données de SUGDEN ou de MUMFORD et PHILIPPS diffèrent de quel-

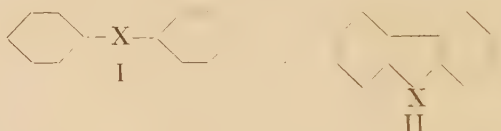
(1) MUMFORD et PHILIPPS, *J. Chem. Soc.*, 1929, t. 135, p. 2112.

(2) Voir p. VIII.

ques unités. Si l'on consulte le tableau de la page 153, la différence entre les incréments des cycles à 4 et 6 carbones est de 5,5.

Ce chiffre est donc de l'ordre de grandeur des erreurs d'expérience dans le cas de substances à poids moléculaire assez élevé.

Cherchons de même à obtenir un ordre de grandeur des tensions dans le cas de la cyclisation des composés du type I en composés du type II :



Pour éviter les incertitudes provenant du calcul, nous pourrions comparer les parachors des corps II et I, la tension intramoléculaire sera donc fonction de la différence des parachors observés. Mais là encore, cette différence n'est connue qu'avec une erreur absolue de ± 4 , ce qui est précisément l'ordre de grandeur des termes correctifs pour les cycles. Koursanoff (1) opéra sur des corps devant présenter une forte tension, mais les parachors observés sont sensiblement identiques aux parachors calculés.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Dans cette étude du parachor, nous nous sommes proposé d'étudier les problèmes suivants :

1° *Nature de la liaison entre le soufre et l'oxygène, dans les sulfinones et sulfones.* — FREIMAN et SUGDEN (2) ont déterminé le parachor de la diphénylsulfone, HENLEY et SUGDEN (3) celui de la diphénylsélinone.

(1) KOURSANOFF, *J. Chim. gen. Russe*, 1934, t. 4, p. 598.

(2) FREIMAN et SUGDEN, *J. Chem. Soc.*, 1928, p. 263.

(3) HENLEY et SUGDEN, *J. Chem. Soc.*, 1929, p. 1058.

Ces mesures sont en faveur des formules suivantes :



A notre connaissance, aucun travail n'a encore été effectué sur les sulfinones.

2° *Détermination de l'incrément relatif à la formation d'un troisième cycle dans les composés.*



3° *Constitution des di et trisulfures d'éthyle.*

Détermination du parachor.

La plupart des produits sur lesquels nous avons opéré sont solides à la température ordinaire. Les mesures peuvent s'effectuer :

1° *Sur les corps en solutions.*

Quelques auteurs ont déterminé le parachor de substances dissoutes dans un solvant (1) (2). Si P_x est le parachor du produit dissous, P_s celui du solvant, P_m celui du mélange (déterminé expérimentalement), si a est la proportion de corps dissous, on a :

$$P_m = a \cdot P_x + (1 - a) P_s$$

Cette relation suppose qu'il n'y ait pas d'association entre le corps dissous et le solvant.

Si ΔP_m , ΔP_s sont les erreurs absolues sur les déterminations de P_m et de P_s , on a :

(1) RAY, *J. Indian Chem. Soc.*, 1934, t. 11, p. 671.

(2) HAMMICH et ANDREW, *J. Chem. Soc.*, 1930, p. 35.

$$\Delta P_r = \frac{1}{a} [\Delta P_m + (1 - a) \Delta P_s]$$

$$\frac{\Delta P_x}{P_x} = \frac{1}{a} \left[\frac{\Delta P_m}{P_m} + (1 - a) \frac{\Delta P_s}{P_s} \right]$$

Comme P_x , P_m et P_s sont en général des nombres voisins, $\frac{\Delta P_m}{P_m}$ et $\frac{\Delta P_s}{P_s}$ représentent les erreurs relatives sur P_m et P_s : $\frac{\Delta P_m}{P_m}$ et $\frac{\Delta P_s}{P_s}$:

$$\frac{\Delta P_x}{P_x} = \frac{1}{a} \left[\frac{\Delta P_m}{P_m} + (1 - a) \frac{\Delta P_s}{P_s} \right]$$

Si le facteur a est petit (solution diluée), l'erreur dans la détermination de P_x peut être très forte. C'est pour cette raison que nous avons rejeté cette méthode.

D'autre part, il peut se former une association moléculaire entre le solvant et le corps dissous.

2° Sur les produits fondus.

Comme nous avons opéré à des températures nettement éloignées de la température d'ébullition sous la pression atmosphérique, d est négligeable et il reste :

$$P = \frac{M}{D} \gamma^{\frac{1}{4}}$$

Nous devons donc déterminer D et γ .

1. La détermination de D est bien connue. Cependant, pour opérer à des températures supérieures à 100°, nous avons employé des flacons à densité en pyrex. Le coefficient de dilatation cubique de ce verre est de l'ordre de 1×10^{-5} . Le volume intérieur du flacon a été déterminé dans ce cas par pesée de l'eau à 55° (densité de l'eau à 55° : 0,9857). Pour une élévation de température de 100°, la variation du volume intérieur du flacon est de 1/1000.

2. Détermination de γ .

Il existe de nombreuses méthodes de déterminations de

la tension superficielle. Citons : l'ascension capillaire, méthode de l'anneau (appareil de LECOMTE de NOUY), méthode des gouttes, méthode de la pression maxima des bulles (1), méthode de l'équilibre dans les capillaires coniques (2). Dans la méthode de l'anneau, on mesure la tension capillaire à la température de la surface du liquide et il est assez difficile de modifier l'appareil de LECOMTE DE NOUY pour la mesure entre de larges limites de températures. La plupart des auteurs qui ont déterminé des parachors ont utilisé la méthode de SIMON (1) modifiée par JEAGER puis par SUGDEN.

Examinons la formule du parachor.

$$P = \frac{M}{D} \gamma^{\frac{1}{4}}$$

il vient

$$\frac{\Delta P}{P} = \frac{\Delta D}{D} + \frac{1}{4} \frac{\Delta \gamma}{\gamma}$$

L'erreur $\frac{\Delta D}{D}$ est pratiquement négligeable et il suffit de déterminer γ avec une précision de l'ordre de 1 %. Il ne faut pas oublier que la tension capillaire est parfois modifiée d'une façon très sensible par la présence de petites quantités d'impuretés. Il suffit de 1/1000 de méthyl-1 butanol pour abaisser la tension capillaire de l'eau de 10 %. Nous avons fait cristalliser un échantillon de diphénylsulfinone dans l'éther de pétrole (60°-70°), le produit a été ensuite mis à l'étuve sous vide pendant plusieurs heures; malgré ces précautions les traces d'éther de pétrole contenues dans la substance étaient suffisantes pour abaisser la tension capillaire de 10 %. D'autre part

(1) SIMON, *Ann. Chim.*, 1851, t. 32, p. 5.

JEAGER, *Akad. Wiss. Wien*, 1891, t. 100, II A, p. 245.

SUGDEN, *J. Chem. Soc.*, 1922, p. 859, 1924, p. 29.

(2) MOUQUIN et NATELSON, *Mikrochemie*, 1932, t. 12, p. 293.

NATELSON et PEARL, *J. Am. Chem. Soc.*, 1935, t. 57, p. 1520.

la tension superficielle d'un liquide varie avec la nature de la phase gazeuse se trouvant au-dessus du liquide; la différence peut atteindre 0,5 % (1). De plus l'exposant n de la formule de Mac LÉOD n'est pas rigoureusement égal à 4 pour tous les corps. Pour ces raisons, l'erreur dans la détermination des parachors est de l'ordre de 0,2 à 0,5 %.

Nous avons utilisé la méthode employée par SCARPA (2).

Considérons un tube capillaire T et désignons par p la pression atmosphérique, P la pression de la phase gazeuse

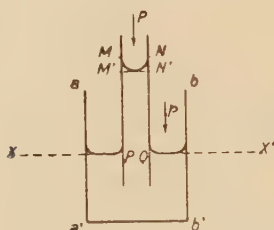


Fig. 1

se trouvant en contact avec la surface $M N$, par R le diamètre du tube capillaire en $M' N'$, par φ la masse spécifique du liquide et par h la hauteur du liquide dans le capillaire.

Le poids de la colonne liquide soulevée peut pratiquement être confondu avec le poids de la colonne $M'N'P Q$.

Nous avons donc :

$$\begin{aligned} (P - p) \pi R^2 + \pi R^2 \varphi \cdot h \cdot g &= 2 \pi R \gamma \\ R [(P - p) + \varphi \cdot h \cdot g] &= 2 \gamma \end{aligned} \quad (1)$$

(1) RICHARDS et CARVER. *J. Am. Chem. Soc.*, 1921, t. 43, p. 845

(2) SCARPA. *Cazz. Chim. Italiana*, 1924, t. 54, p. 881.

Effectuons des mesures relatives avec un corps de tension capillaire connue γ_0 , en ayant soin de toujours affleurer au niveau M'N'.

$$2 \gamma_0 = R [(P_0 - p) + \rho_0 h g] \quad (2)$$

$$\frac{(1)}{(2)} \quad \frac{\gamma}{\gamma_0} = \frac{(P - p) + \rho h g}{(P_0 - p) + \rho_0 h g} \quad (3)$$

La différence de pression $P - p$ est mesurée à l'aide d'un manomètre à alcool (densité du liquide manométrique 0,8). γ est donc donné par la relation (3).

Ce calcul suppose que la surface libre XX' du liquide est infinie et d'après nos essais pour éviter l'influence des parois aa', bb', le tube contenant la substance doit avoir un diamètre d'au moins 2 cm. 5.

D'autre part, pour établir la formule (3) nous n'avons considéré que la surface M'N'. En réalité la surface est MN, pour des mesures très précises il y a lieu de faire une correction.

Pour effectuer des déterminations correctes, il est indispensable d'opérer avec un capillaire nettoyé avec le plus grand soin. Nous avons choisi un capillaire en quartz, il suffit après chaque mesure de laver le tube avec un solvant volatil, de sécher à l'aide d'un courant d'air puis de passer le capillaire dans la flamme d'un bec Bunsen. On a ainsi en quelques minutes un capillaire parfaitement nettoyé ainsi que le prouvent les chiffres suivants :

Nous avons effectué une mesure avec le benzène, la lecture correspondante au manomètre étant de 145 mm. Puis le capillaire a été utilisé avec le diphénylméthane, le sulfure de diphénylène..., et après une vingtaine d'expériences, nous avons trouvé 145,2 comme lecture pour le benzène à 30°.

Pour nous assurer de la constance de l'affleurement

suivant le niveau $M'N'$, nous avons utilisé un viseur à micromètre (1) (distance de visée 8 cm.).

L'appareil que nous avons utilisé est représenté par le schéma suivant.

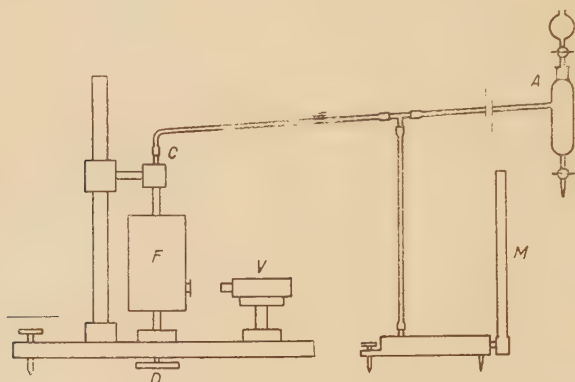


Fig. 2.

Le chauffage de la substance peut s'effectuer par différents dispositifs.

1. Chauffage grâce à une double enveloppe parcourue par un courant d'eau maintenu à température constante.

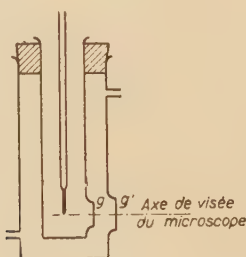


Fig. 3.

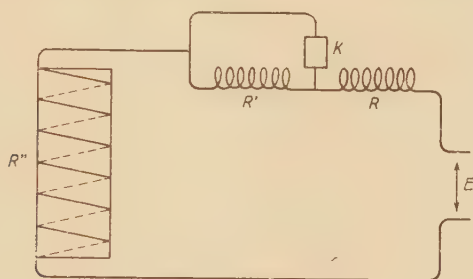
Si l'on utilise des tubes cylindriques, l'image du tube capillaire C , vue à travers le microscope manque de netteté,

(1) SCARPA projette l'image du tube T sur un écran.

pour éviter cet inconvénient il est nécessaire d'opérer avec des tubes à glaces planes soudées g et g' .

2. On peut opérer plus simplement et effectuer des mesures à température plus élevée en constituant le thermostat par un creuset d'aluminium, de 13 cm. de long et de 2 cm. d'épaisseur, chauffé électriquement.

Pour cela il suffit d'enrouler autour de la paroi extérieure du creuset plusieurs épaisseurs de papier d'amiante,



K : contacteur commandé par le thermomètre et pouvant mettre en court-circuit la résistance R'

Fig. 4.

de disposer sur cet isolant la résistance de chauffage R'' et de calorifuger soigneusement l'ensemble.

La constance de la température est obtenue grâce à un thermomètre à contact réglable « Vertex » (1) actionnant un contacteur K.

La paroi du creuset est percée :

1° D'un trou vertical pour le passage du thermomètre régulateur;

2° De deux petites ouvertures B et B' (diamètre 1 cm 5) permettant l'éclairage et la visée du tube capillaire.

(1) Ce dispositif est très commode, car le régulateur fonctionne directement sur la tension du réseau (110 ou 220 volts) et peut couper grâce à un contacteur de grosses intensités (allant jusqu'à 50 ampères); d'autre part pour choisir la température de réglage il suffit d'amener, grâce à un aimant, un index métallique en face de la graduation du thermomètre, on évite ainsi les longs tâtonnements inhérents aux régulateurs ordinaires à mercure.

D'autre part la partie supérieure du creuset est fermée par deux demi-disques de métal doublé d'amiante. Le schéma électrique est représenté à la figure 4. Désignons par I l'intensité du courant qu'il serait nécessaire de faire passer dans la résistance de chauffage R'' pour compenser exactement les pertes de chaleur. Il faut choisir R et R' de telle façon que l'on ait :

$$I' > I \text{ avec } I' = \frac{E}{R'' + R}$$

$$I' < I \text{ avec } I'' = \frac{E}{R + R' + R''}$$

Avec un thermomètre régulateur gradué au degré, les variations de température du liquide contenu dans le thermostat sont d'environ $\pm 0,2$ à 150° . On observe une

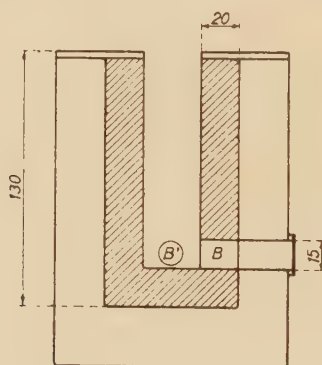


Fig. 5.

différence de température du même ordre entre le liquide et l'air en contact.

La coupe de l'appareil que nous avons utilisé est représentée par le croquis 5.

La substance étant placée dans un tube de verre à l'intérieur du thermostat, nous plaçons l'extrémité capillaire du tube C jusqu'à $1/2$ cm. de la surface du liquide et nous déplaçons verticalement le viseur V jusqu'à ce que l'image

de la partie inférieure de C vienne en coïncidence avec une division choisie du micromètre (fig. 2). En agissant sur la vis D, nous amenons le liquide en contact avec la partie inférieure du tube C. Le liquide monte dans le capillaire et pour le ramener au niveau choisi nous opérons de la façon suivante : nous faisons couler du mercure goutte à goutte dans l'ampoule à brome A. La pression à l'intérieur de l'ensemble : tube capillaire, manomètre M et ampoule A s'élève et lorsque l'image du ménisque du liquide dans le tube C passe en face de la division choisie du micromètre, nous arrêtons l'écoulement du mercure et nous lisons la pression au manomètre M (liquide manométrique : mélange de méthanol et d'eau. Densité : 0,8).

Si H et H₀ sont les lectures faites au manomètre pour le liquide à étudier et l'étalon (benzène, densité : 0,88; tension superficielle à 30° : 27,6), (1) nous avons : (2)

$$\begin{aligned}(P - p) &= H \times 0,8 \times g \\ (P_0 - p)_{\text{étalon}} &= H_0 \times 0,8 \times g \\ \gamma &= \gamma_0 \times \frac{H \times 0,8 + \gamma h}{H_0 \times 0,8 + 0,88 \times h}\end{aligned}$$

Pour déterminer h , il suffit d'étalonner le micromètre (pour un tirage déterminé du viseur).

Afin de vérifier la précision de l'appareil, nous avons effectué des mesures avec le benzène et le trisulfure d'éthyle en employant deux capillaires différents.

	H	
	Capillaire I	Capillaire II
Benzène	145,5	90
Trisulfure d'éthyle.	182,7	112,7
Distance entre la pointe du capillaire et le niveau d'affleurement. . . .	2mm 4	2mm 4

(1) SUGDEN, *J. Chem. Soc.*, 1924, t. 125, p. 27.

(2) Pour la signification des lettres, voir p. 162.

Le rapport des lectures corrigées pour le trisulfure d'éthyle est :

$$\frac{182,7 + \frac{2,4}{0,8} \times 1,1}{112,7 + \frac{2,4}{0,8} \times 1,1} = 1,59$$

Rapport des lectures corrigées pour le benzène :

$$\frac{145,5 + \frac{2,4}{0,8} \times 0,8}{90 + \frac{2,4}{0,8} \times 0,8} = 1,60$$

Résultats.

Corps étalon : benzène pur distillé avant chaque série de mesures; tension capillaire à 30° : 27,60.

Pour la détermination des tensions capillaires, nous avons opéré sur des produits obtenus de la façon suivante :

Soit A l'échantillon initial du produit purifié. Par distillation de A nous avons obtenu les trois fractions A₁, A₂, A₃. Une première mesure a été faite sur A₂. Puis nous avons distillé à nouveau A₂ afin d'obtenir trois fractions A'₂, A''₂, A'''₂. Une deuxième mesure a été faite sur A''₂. De plus chacune des déterminations sur les fractions A₂ et A'₂ était précédée d'une mesure avec le benzène.

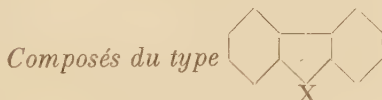
Les résultats obtenus sont consignés dans les tableaux suivants :

Sulfures, sulfinones, sulfone aliphatiques.

	TEMPÉRATURE <i>t</i> de la mesure	DENSITÉ A <i>t</i> ₄ °	γ	PARACHOR trouvé
Diéthylsulfure	30°	0,8278	24,2	241
Diéthyldisulfure	30°	0,9837	30,3	290
Trisulfure d'éthyle . .	20°	1,113	26,3	338
Diéthylsulfinone	30°	1,021	40,5	262
Diéthyldisulfinone . . .	30°	1,190	39,3	324
Diéthylsulfone	100°	1,058	35,7	282

Composés du type $C^6H^5 - X - C^6H^5$.

PARACHOR CALCULÉ							
		Formule I			Formule II		
		(SUGDEN) p. 170.					
		—			—		
Sulfure de phényle . .	{	55°	1,083	39,0	429		
		120°	1,032	32,4	430		
Diphénylsulfinone (1).		74°	1,147	42,3	449	446,6	471,4
Méthyl 4-diphénylsulfinone (1)	{	74°	1,117	42,0	493	485,6	510,4
		94°	1,120	39,5	486		
Diméthyl-2-4 diphénylsulfinone (1)	{	94°	1,109	40,2	522	524,6	549,4
Tétraméthyl-2-5, 2'-5', diphénylsulfinone(1)	{	80°	1,086	37,8	589	602,6	627,4
		94°	1,064	36,6	596		
Diphénylméthane. . .	{	55°	0,979	35,5	419		
		120°	0,932	28,75	418		
Diphénylméthanone . .	{	55°	1,083	41,3	426		
		120°	1,033	34,1	426		
Oxyde de phényle . .	{	55°	1,043	36,6	401		
		120°	0,989	29,3	400		



	TEMPÉRATURE de la mesure	DENSITÉ A t,°	γ	PARACHOR trouvé
Sulfure de diphénylène	140°	1,127	36,6	402
Fluorène	120°	1,008	33,1	395
	140°	0,999	30,3	390
Fluorénone	120°	1,116	39,0	403
	140°	1,098	37,3	405
Oxyde de diphénylène.	120°	1,070	33,0	377
	140°	1,052	32,0	379

(1) ZWILLING et CHAIX, *Bull. Soc. chim. France*, 1936, 5^e série, t. 3, p. 40.

Conclusions.

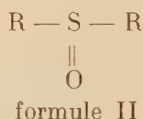
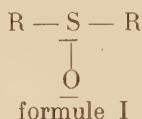
I. Constitution des sulfinones et sulfones.

a) Comparons les parachors des diéthylsulfinone, diphénylsulfinone avec ceux du sulfure d'éthyle et du sulfure de phényle.

$$P_{C^4H^{10}SO} - P_{C^4H^{10}S} = 21$$

$$P_{C^{12}H^{10}SO} - P_{C^{12}H^{10}S} = 20$$

Ainsi que nous l'avons montré, nous pouvons avoir l'une des formules :



D'après les données de SUGDEN, de MUMFORD et PHILLIPS, pour l'oxygène « actif » nous trouvons respectivement, suivant les systèmes : $20-1,6 = 18,4$ et 20.

Dans les diphénylsulfinones substituées, le parachor trouvé est très voisin de celui calculé avec l'hypothèse d'un oxygène « actif » formule I.

Nous pouvons en conclure que dans les sulfinones l'oxygène se trouve sous une forme « active ».

Cette étude confirme les résultats obtenus pour un corps du même type : la diphénylséléninone (1).

b) De même nous avons :

$$P_{C^4H^{10}O^2S} - P_{C^4H^{10}S} = 282 - 241 = 41$$

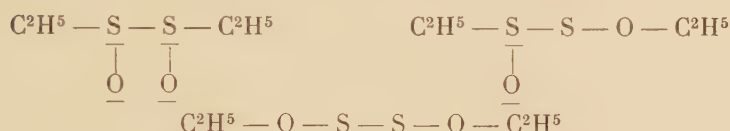
Cette différence ne peut s'expliquer que par la présence de deux atomes d'oxygène sous forme « active ».

Ces résultats confirment ceux obtenus par FREIMANN et SUGDEN dans l'étude de la diphénylsulfone.

(1) HENLEY et SUGDEN, *J. Chem. Soc.*, 1929, p. 1058.

c) Constitution de la diéthylldisulfinone de FICHTER et BRAUN.

La différence entre les parachors de la diéthylldisulfinone et du disulfure d'éthyle est de 34. Cette différence ne peut s'expliquer que si les atomes d'oxygène sont reliés soit au soufre par valences d'activation, soit à un atome de carbone et l'on pourrait envisager les formules :

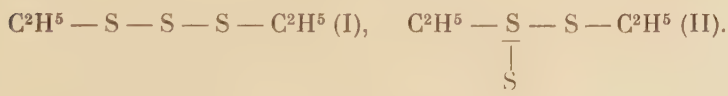


II. Constitution des di et trisulfures d'éthyle.

Les différences :

$$\begin{array}{l} \text{P}_{\text{C}^4\text{H}^{10}\text{S}^2} - \text{P}_{\text{C}^4\text{H}^{10}\text{S}} = 49 \\ \text{P}_{\text{C}^4\text{H}^{10}\text{S}^3} - \text{P}_{\text{C}^4\text{H}^{10}\text{S}^2} = 50 \end{array}$$

montrent qu'il n'y a pas de double liaison entre les atomes de soufre. Mais d'après les mesures nous pouvons envisager pour le trisulfure d'éthyle les formules :



BARONI, dans ses recherches sur la constitution du trisulfure d'éthyle par le parachor n'a pas considéré la formule II, il s'est contenté de calculer le parachor en supposant une double liaison entre deux atomes de soufre et par suite conclut que le trisulfure est représenté par la formule I.

III. Comparaison des composés $\text{C}^6\text{H}^5 - \text{X} - \text{C}^6\text{H}^5$ (I) et $\text{C}^6\text{H}^4 - \text{C}^6\text{H}^4$ (II).



En ce qui concerne la formule brute, les corps du type II possèdent deux hydrogènes de moins que les composés I.

Calculons la valeur Σ du cycle médian à 5 éléments, nous aurons :

$$\begin{aligned}\Sigma &= P_{C^{12}H^6X} - [P_{C^{12}H^{10}X} - 2 P_H] \\ &= P_{C^{12}H^6X} - [P_{C^{12}H^{10}X} - 34,2] : \text{ système de SUGDEN} \\ &= P_{C^{12}H^6X} - [P_{C^{12}H^{10}X} - 30,8] : \text{ système de MUMFORD et PHILIPPS}\end{aligned}$$

1. Fluorène-diphénylméthane :

$$\begin{aligned}\Sigma &= P_{C^{12}H^{10}} - P_{C^{12}H^{12}} + 34,2 \\ &= 10,2 \quad \quad \quad : \text{ système de SUGDEN}\end{aligned}$$

2. Fluorénone-benzophénone :

$$\begin{aligned}\Sigma &= P_{C^{12}H^8O} - P_{C^{12}H^{10}O} + 34,2 \\ &= 12,2 \quad \quad \quad : \text{ système de SUGDEN}\end{aligned}$$

3. Oxyde de diphénylène-oxyde de diphenyle.

$$\begin{aligned}\Sigma &= P_{C^{12}H^8O} - P_{C^{12}H^{10}O} + 34,2 \\ &\Rightarrow 12,2 \quad \quad \quad : \text{ système de SUGDEN}\end{aligned}$$

4. Sulfure de diphénylène-sulfure de phényle :

$$\Sigma = 5$$

Les incréments relatifs aux cycles médians dans le cas du fluorène, de la fluorénone, de l'oxyde de diphénylène sont très voisins.

La correction pour le cycle médian dans le sulfure de diphénylène est plus faible. Il nous a été impossible de vérifier cette valeur dans le cas des diphénylènesulfinone et diphénylènesulfone, ces produits s'altèrent légèrement à l'état fondu.

Mais comme nous l'avons indiqué précédemment, ces incréments relatifs aux cycles ne sont connus qu'avec une erreur absolue de ± 4 . L'interprétation de ces résultats est donc délicate.

RAY (1) a montré que les parachors des noyaux pyridiniques et benzéniques sont sensiblement les mêmes, par contre le remplacement d'un atome de C, par un atome d'azote dans un cycle à cinq éléments diminue le parachor de 5.

(1) RAY, *J. Indian Chem. Soc.*, 1934, t. 11, p. 499.

CONCLUSIONS GÉNÉRALES

Nous avons développé nos conclusions à la fin de chaque chapitre, nous nous bornerons à les rappeler brièvement :

1° Nous avons étudié l'action complexe de l'amidure de sodium sur la diphénylsulfinone et nous avons essayé d'expliquer la formation des corps obtenus;

2° Après avoir montré que les substituants ne se plaçaient pas en 2 ou 2-7 dans le sulfure de diphénylène, nous avons indiqué un nouveau mode de formation de la diphénylènesulfone et par cyclisation du bromo-5-chloro-sulfonyl-2-diphényle nous avons précisé la place des substituants : dérivés monosubstitués : 3; dérivés disubstitués : 3-6.

3° Nous avons mis au point une méthode d'analyse élémentaire organique n'utilisant, pour chaque essai, qu'une prise d'échantillon de 20 mmgr., avec emploi d'une balance sensible au 1/100 mmgr. Cette méthode d'analyse s'est révélée d'un emploi très commode.

4° Nous avons préparé et purifié aussi soigneusement que possible des séries de corps (sulfures, sulfinones, sulfones aliphatiques et aryliques, thioniums aryliques, etc.) qui nous ont servi pour l'étude de la réfraction moléculaire, du spectre d'absorption ultra-violet, de l'effet Raman et du parachor. Nous avons montré la possibilité d'un troisième mode d'oxydation du disulfure d'éthyle avec formation de la diéthylsulfinone. Le corps décrit par

LUKASCHEWICZ devant correspondre vraisemblablement à la formule $C^2H^5 - S - SO^2 - C^2H^5$.

5° Nous avons montré par quelques exemples tirés de la littérature chimique l'influence de la conjugaison des doubles liaisons dans la réfraction moléculaire et nous avons comparé les données ainsi établies avec les résultats obtenus pour quelques sulfinones et sulfones. Les groupements $> SO$ et $> SO^2$ ne se comportent pas comme des groupements porteurs de doubles liaisons.

6° Nous avons déterminé les spectres d'absorption dans l'ultra-violet de corps répondant aux formules :



Dans les cas étudiés, la cyclisation produit un déplacement des bandes d'absorption vers le visible. Dans le cas où la cyclisation se fait sans changement de chromophore, nous avons essayé de prévoir le sens du déplacement des bandes d'absorption; la règle proposée basée sur l'ionisation des molécules ne fait intervenir aucune hypothèse sur la position des chromophores, sur la forme des cycles et sur les angles valentiels.

Les groupes $> SO$ et $> SO^2$ ont une influence nettement hypsochrome par rapport à la fonction $- S -$. Ainsi que nous l'avons montré, ce fait nous conduit à admettre qu'il n'y a pas de double liaison entre les atomes de soufre et d'oxygène, résultats conforme à ceux observés dans l'étude de la réfraction moléculaire et du parachor.

Nous avons également étudié les spectres d'absorption des thioniums aryliques et de quelques dérivés substitués du sulfure de diphenylène, de la diphenyl nsulfone. Nous nous sommes servis de cette étude pour confirmer les for-

mules de la méthyl-4 diphénylsulfonone, de la bromo-3 diphénylène-sulfone.

7° En collaboration avec notre camarade DONZELOT, nous avons étudié les spectres RAMAN de sulfures, polysulfures, sulfinones, sulfones, diéthyl-disulfonone, séléniure de phényle, diphénylsélinone, oxyde de phényle, oxyde de diphénylène, diphénylméthane. La formation d'un troisième cycle amène un déplacement marqué des raies benzéniques. Nous ne trouvons pas de raies intenses vers 1400-1200 Å dans le spectre Raman des sulfinones et sulfones. L'existence de ces raies serait l'indice de la présence de doubles liaisons dans les fonctions >SO et >SO^2 .

Il y a donc de par l'étude de la réfraction moléculaire, des spectres ultra-violets, des spectres Raman une conclusion à tirer : les groupements >SO et >SO^2 ne peuvent être représentés par les formules classiques.

Il y a certainement du point de vue optique, une particularité de structure que ces trois ordres de phénomènes mettent nettement en évidence.

8° D'autre part nous avons fait un exposé critique du parachor, nous avons mis au point une méthode pour la détermination des tensions superficielles et nous avons déterminé le parachor de sulfures, sulfinones et sulfones entre 30° et 140°. Si nous admettons les données de SUGDEN, les atomes d'oxygène dans les sulfinones et sulfones sont sous forme active et suivant les conceptions électro-
niques actuellement admises, nous aurons les formules suivantes :

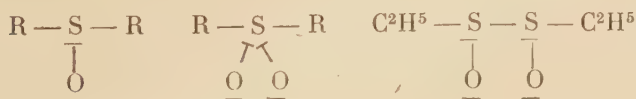


TABLE DES MATIÈRES

	Pages
INTRODUCTION	V
ABRÉVIATIONS BIBLIOGRAPHIQUES	XVII
NOMENCLATURE	XIX

PREMIÈRE PARTIE

CHAPITRE I

PRÉPARATION DES SULFURES, POLYSULFURES, SÉLÉNIURES, DISÉLÉNIURES, TELLURURES.	3
<i>Préparation des sulfures, sélénures, tellurures</i>	3
<i>Préparation du sulfure de diphénylène.</i>	5
<i>Préparation des polysulfures organiques</i>	7
<i>Constitution des polysulfures.</i>	9
<i>Partie expérimentale.</i>	13
Sulfure d'éthyle	13
Disulfure et trisulfure d'éthyle.	13
Sulfure de phényle.	14
Disulfure de phényle.	14
Sélénure de phényle, disélénure de phényle	15
Diphénylmercure, diphényltellure.	15
Constitution et préparation du sulfure de diphénylène. Préparation des dérivés substitués du sulfure de diphé- nylène.	17 22

CHAPITRE II

PRÉPARATION DES SULFINONES, SULFONES ET THONIUMS. .	23
<i>Réactions de Friedel et Crafts</i>	23
<i>Préparation des sulfinones par les magnésiens</i>	24

	Pages
<i>Préparation des sulfinones, séléninones, tellurinones par formation intermédiaire d'un composé dihalogéné</i>	25
<i>Oxydation des sulfures.</i>	25
<i>Constitution des monosulfinones.</i>	27
<i>Constitution des disulfinones.</i>	28
<i>Action du chlorure de thionyle sur les carbures aromatiques et des sulfinones arylques sur les carbures aromatiques, en présence de chlorure d'aluminium.</i>	31
<i>Diphénylsulfinone</i>	33
<i>Diméthyl-4.4' diphénylsulfinone</i>	33
<i>Dibromo-4.4' diphénylsulfinone.</i>	34
<i>Méthyl-4 diphénylsulfinone</i>	35
<i>Thioniums arylques</i>	35
<i>Préparation des sulfinones et sulfones par oxydation</i>	37
<i>Oxydation du sulfure d'éthyle.</i>	37
<i>Oxydation du disulfure d'éthyle.</i>	38
<i>Oxydation du sulfure de diphénylène</i>	39
<i>Oxydation du sulfure de phényle</i>	42
<i>Oxydation du méthyl-4 phénylthiophényle</i>	42

CHAPITRE III

CONSTITUTION DES DÉRIVÉS MONO ET BISUBSTITUÉS DU SULFURE DE DIPHÉNYLÈNE ET DES PRODUITS D'OXYDATION CORRESPONDANTS.	43
<i>Les substituants occupent les mêmes positions</i>	45
<i>Les substituants se placent symétriquement par rapport à l'atome de soufre</i>	46
<i>Les substituants se placent en méta de la liaison diphénylique.</i>	47
<i>Action de la soude sur la diphénylènesulfone (diphénylsulfonate de sodium).</i>	48
<i>Ouverture de la dibromodiphénylènesulfone (dibromodiphénylsulfonate-2 de sodium; constitution de ce dérivé)</i>	49
<i>Les substituants se trouvent en para par rapport à l'atome de soufre</i>	55
<i>Préparation des acides diphénylsulfonique-2 et bromo-5 diphénylsulfonique-2 (amino-2 diphényle, amino-2 bromo-5 diphényle).</i>	56

	Pages
Cyclisation des chlorosulfonyl-2 diphényles (chlorosulfonyl-2 diphényle, bromo-5 chlorosulfonyl-2 diphényle).	63
<i>Conclusions</i>	67
REMARQUES SUR L'EMPLOI DES MÉTHODES DE SEMI-MICROANALYSES.	71

DEUXIÈME PARTIE

CHAPITRE I

RÉFRACTION MOLÉCULAIRE.	81
<i>Étude de la conjugaison.</i>	81
<i>Partie expérimentale.</i>	85
Conjugaison du groupement SO avec des doubles liaisons benzéniques.	86
Conjugaison d'un groupement SO ² avec des doubles liaisons benzéniques.	86
Formule de la diéthyldisulfoné.	88
<i>Conclusions</i>	89

CHAPITRE II

SPECTRES D'ABSORPTION ULTRA-VIOLETS.	91
Molécules contenant un chromophore.	93
Molécules contenant plusieurs chromophores	95
Influence de la cyclisation	97
<i>Partie expérimentale.</i>	101
Courbes d'absorption.	107
Interprétation des spectres (constitution des sulfinones, des sulfones, de la méthyl-4 diphénylsulfinone).	113
Influence des substitutions	116
Influence de la cyclisation	118
Influence du solvant, du pH, de la concentration dans l'absorption des thioniums	124

CHAPITRE III

SPECTRES RAMAN.	125
<i>Relations entre le spectre Raman et la constitution</i>	127

	Pages
<i>Partie expérimentale.</i>	134
Appareillage.	134
Purification des corps.	135
Résultats	137
Liaisons C-S.	141
Constitution des sulfinones	143
Constitution des sulfones	144
Constitution de la diéthyldisulfinone.	144
Constitution du trisulfure d'éthyle.	145
Influence de la formation d'un troisième cycle.	145
Comparaisons avec le spectre infra-rouge.	146
<i>Conclusions</i>	146

CHAPITRE IV

PARACHOR.	149
<i>Relations entre la tension superficielle et quelques constantes</i>	
<i>physiques</i>	149
Modes de calculs du parachor	152
Relation entre le parachor et la tension des cycles . .	157
<i>Partie expérimentale.</i>	158
Détermination du parachor	159
Résultats	168
<i>Conclusions</i>	170
CONCLUSIONS GÉNÉRALES	175

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté :

POUVOIR ROTATOIRE MAGNÉTIQUE

VU :

Nancy, le 14 mai 1936,

Le Président de Thèse,

BOURION.

VU ET APPROUVÉ :

Nancy, le 14 mai 1936.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

R. CORNUBERT.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Nancy, le 15 mai 1936.

Le Recteur de l'Académie,

L. BRUNTZ,

Président du Conseil de l'Université.
